ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«АЛЬМЕТЬЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
«ВЫСШАЯ ШКОЛА НЕФТИ»

На правах рукописи

Гарифуллина Чулпан Айдаровна

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЗАКАЧКЕ В ПЛАСТ И УТИЛИЗАЦИИ CO_2

Специальность 2.8.4 – Разработка и эксплуатация
нефтяных и газовых месторождений

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ –
доктор технических наук,
профессор РАН
Индрупский И.М.

Альметьевск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СОКРАЩЕНИЯ ВЫБРОСОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА 15
1.1 Структура глобальных выбросов диоксида углерода и технологические подходы к их уменьшению 15
1.2 Применение диоксида углерода для повышения нефтеотдачи 19
1.3 Подземное захоронение диоксида углерода 22
1.4 Физико-химические процессы, протекающие при взаимодействии диоксида углерода с породой и пластовой водой 23
1.5 Процессы, протекающие при взаимодействии CO_2 в водной среде с искусственными пористыми средами и металлосодержащими материалами 34
1.6 Выводы по главе 1 38
ГЛАВА 2. Экспериментальное исследование взаимодействия карбонизированной воды с металлосодержащими наполнителями 43
2.1 Методика экспериментального исследования взаимодействия карбонизированной воды с металлическими наполнителями 43
2.2 Оценка себестоимости потенциальной технологии утилизации углекислого газа с генерацией водорода 50
2.3 Выводы по главе 2 57
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ «CO_2-ГОРНАЯ ПОРОДА-ПЛАСТОВАЯ ВОДА» 60
3.1 Методика экспериментальных исследований взаимодействия карбонизированной воды с дробленой породой и с консолидированными образами 60
3.1.1 Общие сведения о методике экспериментальных исследований 60
3.1.2 Методики определения содержания ионов в воде 69
3.2 Контроль параметров карбонизированной воды и баланса CO_2 71

3.3 Экспериментальное исследование взаимодействия карбонизированной воды с дробленым керном (первая серия экспериментов – отложения нижнего карбона) 76
3.3.1 Эксперимент №1 с дробленым песчаником из водонасыщенного интервала тульско-бобриковского горизонта 76
3.3.2 Эксперимент №2 с дробленым песчаником из нефтенасыщенного интервала тульско-бобриковского горизонта 80
3.3.3 Эксперимент №3 с дробленым керном «псевдопокрышки» 83
3.3.4 Эксперимент №4 с дробленым песчаником с углистыми включениями из водонасыщенного интервала тульско-бобриковского горизонта 86
3.3.5 Эксперимент №5 с дробленой карбонатной породой из водонасыщенного интервала турнейского яруса 91
3.3.6 Эксперимент №6 с карбонатной породой из нефтенасыщенного интервала турнейского яруса 93
3.3.7 Контрольный эксперимент №7 с песчаником из водонасыщенного интервала тульско-бобриковского горизонта и пластовой водой без насыщения углекислым газом 96
3.3.8 Выводы по разделу 3.3 98
3.4 Экспериментальное исследование взаимодействия карбонизированной воды с дробленым керном (вторая серия экспериментов – девонские отложения) 99
3.4.1 Эксперимент №8 с непиритизированным дробленым песчаником кыновского горизонта 99
3.4.2 Эксперимент №9 с пиритизированным песчаником из водонасыщенного интервала кыновского горизонта 103
3.4.3 Эксперимент №10 с пиритизированным песчаником из водонасыщенного интервала пашийского горизонта 107
3.4.4 Эксперимент №11 с дроблеными образцами покрышки 111
3.4.5 Выводы по разделу 3.4 114

3.5 Экспериментальное исследование взаимодействия карбонизированной воды с породой на составных моделях из консолидированных образцов кыновского и пашийского горизонтов 115
3.5.1 Оценка давления насыщения исследуемой пластовой воды в экспериментах 115
3.5.2 Эксперимент №12 с пиритизированным песчаником кыновского горизонта 120
3.5.3 Эксперимент №13 с пиритизированным песчаником пашийского горизонта 125
3.5.4 Анализ изменений ФЕС в экспериментах на составных моделях из консолидированных образцов 132
3.5.5 Анализ факторов, определяющих различный характер изменения проницаемости в экспериментах 138
3.5.6 Выводы по разделу 3.5 141
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CO_2 С ГОРНОЙ ПОРОДОЙ И ПЛАСТОВОЙ ВОДОЙ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИХ УЧЕТУ ПРИ ЗАКАЧКЕ CO_2 143
4.1 Анализ ключевых процессов в системе «CO_2-порода-пластовая вода» 144
4.1.1 Процессы с участием карбонатов 144
4.1.2 Процессы осаждения и растворения пирита 147
4.1.3 Процессы осаждения или растворения галита 150
4.2 Геохимическое моделирование лабораторных экспериментов 151
4.3 Обобщенные выводы по результатам анализа геохимических процессов в экспериментах 158
4.4 Рекомендации для учета при планировании и мониторинге закачки в пласт CO_2 162
4.5 Выводы по главе 4 164
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 167
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 172

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность тематики исследования

В связи с ужесточением мер законодательного регулирования для сокращения выбросов парниковых газов, возрастает потребность в создании технологий эффективной утилизации углекислого газа как одного из основных веществ, вызывающих парниковый эффект. Наиболее эффективными технологиями являются: закачка CO_2 в пласт для подземного захоронения (CCS – carbon capture and storage) и утилизация CO_2 с получением ценных химических соединений (CCU – carbon capture and utilization). Закачка углекислого газа в пласт для повышения нефтеотдачи многими авторами также рассматривается как одна из технологий сокращения выбросов CO_2 (CCUS – carbon capture, utilization and storage), однако основная ее цель – это увеличение нефтеотдачи.

Реализация технологий CCU сопряжена с рядом сложностей, к числу которых относятся необходимость проведения процессов при высоких температурах, потребность в стабильном внешнем источнике водорода, а также необходимость разработки эффективных катализаторов. Все эти факторы значительно повышают стоимость проектов CCU. Кроме того, среди всех перечисленных выше вариантов технологий при химической утилизации оперируют сравнительно небольшими объемами CO_2.

В этой связи закачка CO_2 в пласт для подземного захоронения является наиболее масштабным методом снижения выбросов парниковых газов, позволяющим утилизировать значительные объемы CO_2.

Однако для успешной реализации проектов по подземному захоронению CO_2, а также проектов по увеличению нефтеотдачи при закачке CO_2, крайне важно понимание геохимических процессов, протекающих в пласте. Взаимодействие CO_2 с горными породами и пластовой водой может приводить к существенным изменениям минерального состава, пористости и проницаемости коллектора. Наличие комплексных реакций растворения и осаждения минералов, окисления сульфидов, а также влияния различных окислителей существенно влияет на стабильность и безопасность хранения CO_2.

Поэтому детальное изучение геохимических процессов в системе «CO_2 – пластовая вода – горная порода» является ключевым для прогнозирования долгосрочного поведения закачанного углекислого газа, оценки рисков и разработки оптимальных условий для эффективного и безопасного захоронения.

Разработанность темы диссертации

Вопросы, связанные с сокращением выбросов углекислого газа, активно исследуются в последние десятилетия.

Исследования генерации водорода при взаимодействии углекислого газа с металлическими наполнителями, моделирующими активированные поверхности пор горных пород, освещены в работах Баренбаума А.А., Закирова С.Н., Закирова Э.С., Климова Д.С., Покусаевой Я.А., Тагиевой Ш.Ф. и др., а также иностранных авторов – Bown M., Mohammad A., Nolen M.A., Pastor-Perez L., Porosoff M.D., Xu S., Zhong J.W. и др.

В зарубежной научной литературе геохимические процессы, сопровождающие закачку CO_2 в пластовые коллекторы, освещаются многими авторами, в т.ч. Al-Khdheeawi Emad A., Andreani Muriel, Arshad Raza, Caszuba J.P., Cole David R., Czernichowski-Lauriol I., DePaolo Donald J., Doaa Saleh Mahdi, Van Eldik R., Fischer Sebastian, Gan M., García-Rios Maria, Gaus Irina, Giammar Daniel, Gholami Raoof, Jun Young-Shin, Koukouzas Nikolaos, Li X., Luquot Linda, Miao X., Milodowski A., Moskal E., Núñez-López V., Rochelle Ch., Vasilatos Charalampos, Wang Y., Zhang L. В российской научной литературе вопросы взаимодействия CO_2 с минералами пластовых пород освещены в ограниченном числе публикаций, среди которых работы Бондарь А.М., Гарагаша И.А., Зиборовой Т.А., Калинкина А.М., Калинкиной Е.В., Канина Е.А., Коробейниковой Е.С., Мухамедгалиева А.Ф., Назарова А.Д., Никитенкова А.Н., Новикова Д.А., Турбакова М.С., Рассказова Н.М., Сушенцовой Б.Ю., Щербакова А.А.

Цель исследования

Экспериментально-аналитическая оценка физико-химических процессов взаимодействия диоксида углерода с естественными (горные породы) и

искусственными (металлические наполнители) пористыми средами в водной среде для совершенствования технологий закачки в пласт и утилизации CO_2.

Задачи исследования

1. Анализ современных подходов к снижению выбросов CO_2, включая технологии CCS, CCU и CCUS, и геохимических процессов, происходящих при закачке CO_2 в пласт.

2. Экспериментальное исследование утилизации CO_2 в водной среде на металлических наполнителях с оценкой ключевых химических процессов и полного баланса компонентов. Укрупненная технико-экономическая оценка потенциального метода утилизации CO_2 в водной среде на металлосодержащих наполнителях.

3. Экспериментальное исследование процессов взаимодействия «CO_2 – пластовая вода – горная порода», протекающих при реализации технологий подземного захоронения и повышения нефтеотдачи, для характерных условий продуктивных горизонтов нижнего карбона и девона Урало-Поволжья (нефтенасыщенные/водонасыщенные интервалы терригенных и карбонатных коллекторов и пород покрышки, псевдопокрышки).

4. Обобщающий анализ ключевых геохимических процессов, протекающих в системе «CO_2-пластовая вода-горная порода». Оценка их возможного влияния на эффективность и безопасность закачки CO_2 для подземного захоронения и повышения нефтеотдачи.

5. Выработка рекомендаций по учету геохимических процессов и связанных с ними рисков и осложнений при планировании и реализации закачки диоксида углерода в водоносные пласты (технологии CCS) и нефтяные залежи (технологии CCUS, CO_2-МУН) для продуктивных горизонтов нижнего карбона и девона Урало-Поволжья.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются геохимические процессы, протекающие при взаимодействии диоксида углерода с водой (пресной и пластовой) и пористыми средами; предметом исследования – процессы, протекающие с

искусственными средами – металлическими наполнителями, и естественными средами – терригенными и карбонатными породами водо- и нефтенасыщенных интервалов, характерных для отложений нижнего карбона и девона Урало-Поволжья.

Научная новизна работы

1. Выполнено экспериментальное определение полного компонентного баланса и проведена укрупненная технико-экономическая оценка потенциальной технологии для метода утилизации углекислого газа в водной среде на металлических наполнителях с получением водорода при использовании отходов металлообработки (стальной стружки).

2. Обоснована оригинальная методика исследования геохимических процессов взаимодействия CO_2 с пластовой водой и горной породой, включающая комплекс экспериментов для оценки процессов применительно к пластовым условиям с использованием проб пластовой воды, дробленого керна и составных керновых моделей.

3. Экспериментально идентифицированы основные геохимические процессы, протекающие при закачке CO_2 в процессе реализации технологий подземного захоронения в водоносных пластах и методов увеличения нефтеотдачи для ряда характерных нефтенасыщенных и водоносных горизонтов Татарстана и Урало-Поволжья.

4. На основе выполненного комплекса экспериментов получены оценки протекающих геохимических процессов растворения и переотложения быстрорастворимых минеральных соединений в пластовых условиях и выявлены связанные с ними риски солеотложений при снижении давления (обратной дегазации в призабойных зонах и стволах скважин), а также снижения проницаемости.

Теоретическая и практическая значимость работы

Эксперименты по изучению взаимодействия углекислого газа с металлическими наполнителями подтверждают возможность утилизации углекислого газа с одновременной генерацией водорода в водной среде с

использованием отходов металлообработки, без необходимости нагрева системы и применения катализаторов.

Результаты, полученные при изучении процессов в системе «CO_2-пластовая вода-горная порода», способствуют более глубокому пониманию геохимических процессов, протекающих при закачке CO_2 в пластовые системы, включая реакции взаимодействия CO_2 с минералами породы и ионами в составе пластовой водой.

Результаты исследования и выработанные рекомендации могут быть использованы при проектировании и мониторинге закачки CO_2 в пласт для реализации технологий подземного захоронения и методов повышения нефтеотдачи. Полученные данные позволяют более точно прогнозировать возможные геохимические изменения в пласте, связанные с ними изменения фильтрационных свойств пород-коллекторов и технологические риски, что способствует повышению экологической и экономической эффективности процессов захоронения CO_2, а также более обоснованному выбору технологий и условий закачки.

По теме диссертации получен 1 на патент на изобретение: RU 2 863 283 C1 «Способ оценки геохимических процессов при закачке CO_2 в геологические структуры, содержащие пластовую воду».

Методы исследования

Для решения поставленных задач проведены лабораторные эксперименты, включающие моделирование взаимодействия CO_2 металлическими наполнителями в водной среде, а также исследование геохимических процессов, протекающих в реальных пластовых условиях при взаимодействии диоксида углерода с пластовой водой и породой пласта. Для обобщения результатов использован анализ литературных источников и теоретический анализ химических процессов, основанный на данных изменения состава воды, газовой фазы и минерального состава керна.

Основные защищаемые положения

1. Экспериментально показано, что метод утилизации CO_2 в водной среде с использованием отходов металлообработки в качестве активного наполнителя позволяет достигать степени утилизации диоксида углерода более 86% при доле водорода в получаемой газовой фазе до 83%, при этом CO_2 связывается в составе нетоксичных твердых соединений. Выполненная технико-экономическая оценка показала, что метод по потенциальной точке безубыточности может быть конкурентноспособным в сравнении с другими существующими методами химической утилизации.

2. Предложенная экспериментально-аналитическая методика, включающая исследования с дробленым керном и составными керновыми моделями и анализ изменения состава воды и минерального состава керна, позволяет достоверно идентифицировать основные геохимические процессы, протекающие при пластовых условиях в системе «диоксид углерода – пластовая вода – горная порода» при закачке CO_2 в пласт, и выявить связанные с ними технологические риски и изменения фильтрационных свойств пород-коллекторов.

3. При закачке CO_2 в пласт в водонасыщенных и нефтенасыщенных интервалах коллектора близкого минерального состава протекают качественно и количественно одинаковые геохимические процессы с быстрорастворимыми минералами. Наличие адсорбированных углеводородов не оказывает существенного влияния на геохимическое взаимодействие карбонизированной воды с породой.

4. Разработанные рекомендации позволяют учесть выявленные геохимические эффекты при планировании и реализации технологий закачки CO_2 в нефтеносные и водоносные пласты для характерных продуктивных горизонтов нижнего карбона и девона Татарстана и Урало-Поволжья. Они включают условия, при которых протекают процессы растворения и переотложения быстрорастворимых минералов и солей, зоны возможного

снижения проницаемости и предложенные меры по минимизации связанных с ними рисков.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается проведением значительного объема экспериментов, включая контрольные; применением утвержденных методик и ГОСТ при анализе состава пластовой воды и минерального анализа состава породы; сопоставлением полученных данных с теоретическими данными из анализа литературы.

Соответствие паспорту специальности

Содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 2.8.4. «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» (технические науки), п. 2: «Геолого-физические, геомеханические, физико-химические, тепломассообменные и биохимические процессы, протекающие в естественных и искусственных пластовых резервуарах и окружающей геологической среде при извлечении из недр и подземном хранении жидких и газообразных углеводородов и водорода известными и создаваемыми вновь технологиями и техническими средствами для развития научных основ создания эффективных систем разработки, обустройства и эксплуатации месторождений и подземных хранилищ жидких и газообразных углеводородов и водорода, захоронения кислых газов, включая диоксид углерода».

Публикации и апробация результатов работы

Результаты исследований были представлены в докладах и прошли обсуждение на следующих научных и научно-технических мероприятиях:

1. VIII Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы нефти и газа», Москва, 2025 г.
2. Международный форум «Нефть и газ – 2025», Российский государственный университет им. Губкина, Москва, 2025 г.

3. Конференции научно-педагогических работников «Нефтяной университет: современные вызовы» и Региональной студенческой научно-практической конференции «Молодые нефтяники», Альметьевск, 2025 г.

4. II научно-практическая конференция «Practice Geochemistry 2023» Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, 2023 г.

5. XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов участников», Санкт-Петербург, 2023 г.

6. VI Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы нефти и газа». Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, 2023 г.

7. I Научно-практическая конференции по нефтяной гидрогеологии и геохимии «Practice Geochemistry 2022» Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, 2022 г.

8. XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования», Санкт-Петербургский горный университет, 2022 г.

9. Международный форум «Нефть и газ – 2022», Российский государственный университет им. Губкина, Москва, 2022 г.

10. VI Международная молодежная научная Конференция «Tatarstan UpExPro 2022», Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, 2022 г.

11. Российская нефтегазовая техническая конференция SPE-2021. Online, 2021.

12. XVX Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования», Санкт-Петербургский горный университет, 2021 г.

По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в научных рецензируемых изданиях, входящих в международные базы Web of Science и

Scopus. Подана заявка на патент РФ на изобретение. 1 статья опубликована в сборнике трудов SPE, входящем в международную базу Scopus.

Личный вклад автора

В основу диссертационной работы положены результаты научных исследований, выполненных автором в период 2021-2025 гг. Автором лично выполнен литературный анализ современного состояния исследований по проблеме сокращения выбросов CO_2 и геохимических процессов, сопровождающих закачку CO_2 в пластовые системы, включая его взаимодействие с горными породами, минералами и пластовыми флюидами. При ключевой роли автора в составе коллектива проведены экспериментальные исследования и технико-экономическая оценка, описанные в данной работе. Автором лично выполнен анализ и обобщение полученных результатов с оценкой протекающих геохимических процессов.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 157 наименований, и содержит 191 страницу машинописного текста, 42 рисунка, 75 таблиц.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.т.н. Индрупскому Илье Михайловичу за внимательное научное руководство, всестороннюю поддержку на всех этапах выполнения работы, своевременные советы и научные консультации; к.т.н. Ибрагимову И.И. за важную роль в организации и содействие в проведении экспериментальных исследований, а также ценные методические консультации; к.т.н. Климову Д.С. за вклад в подготовку экспериментальных исследований и выполненное геохимическое моделирование, использованное при интерпретации экспериментальных данных. Автор высоко ценит поддержку выполненных работ со стороны ПАО «Татнефть», возможность использования лабораторного оборудования, кернового материала и флюидов и благодарит всех коллег из

АГТУ ВШН, института ТатНИПИнефть и ПАО «Татнефть», оказавших содействие и поддержку в проведении представленных в работе исследований.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СОКРАЩЕНИЯ ВЫБРОСОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

1.1 Структура глобальных выбросов диоксида углерода и технологические подходы к их уменьшению

Согласно статистическим данным, основным газом, вызывающим парниковый эффект, является диоксид углерода (CO_2), на долю которого приходится более 70% глобальных выбросов парниковых газов. Остальные газы представлены метаном (CH_4), оксидом азота (N_2O), гексафторидом серы (SF_6), перфторуглеродами и гидрофторуглеродами [1-5]. До середины 20 века темп роста выбросов оставался относительно медленным. В 1950 году в мире было выброшено 6 млрд т CO_2, к 1990 году этот показатель увеличился почти в четыре раза и составил более 22 млрд т. В настоящее время ежегодный объем выбросов во всем мире составляет более 37 млрд т [1]. На рисунке 1 приведено сравнение динамики годового объема выбросов CO_2 с 1903 года до 2023 года в мире и в отдельных странах [3].

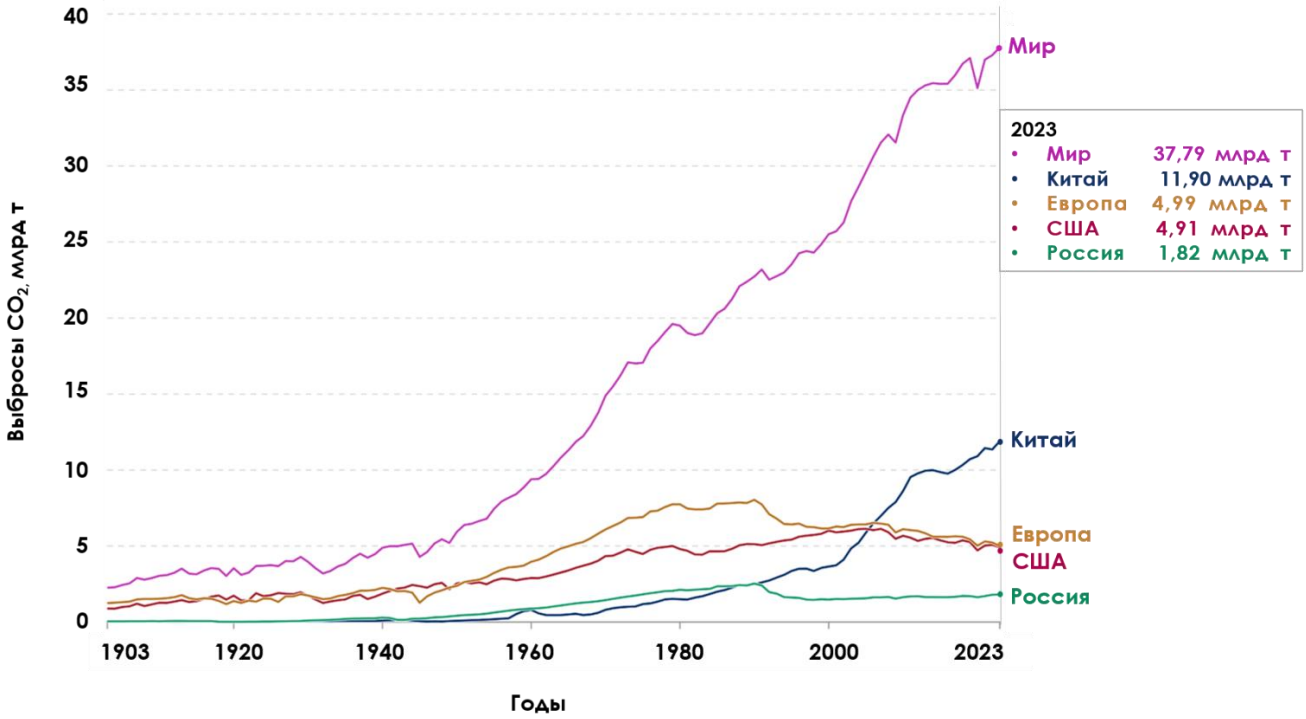
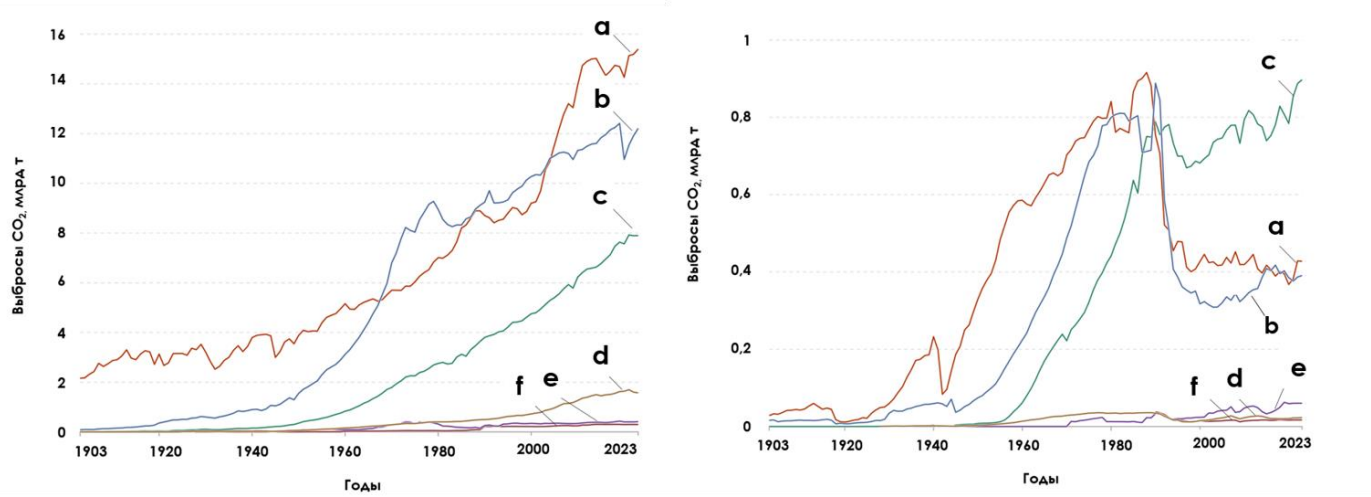


Рисунок 1 – Динамика выбросов CO_2 в мире и ряде стран за 1903-2023 гг. [3]

Распределение выбросов CO_2 определяется особенностями экономической и энергетической структуры отдельных стран. Основными источниками выбросов являются различные отрасли промышленности: добыча и переработка нефти, газа и угля; производство цемента; сжигание газа на факеле; сельское хозяйство; электроэнергетика, металлургия [3, 6, 7, 8]. Динамика выбросов CO_2 по отраслям в мире и в России представлена на рисунке 2 [3].



(а) (б)

Рисунок 2 – Динамика выбросов по отраслям промышленности в мире (а) и в России (б): a – угольная промышленность; b – нефтяная промышленность; c – газовая промышленность; d – производство цемента; e – сжигание газа на факеле; f – другие отрасли [3]

Наибольший вклад в рост выбросов CO_2 традиционно вносят угольная, нефтяная и газовая промышленности. В России на эти отрасли топливно-энергетического комплекса приходятся практически 95% всех выбросов CO_2. Структура выбросов CO_2 по отраслям в России представлена на рисунке 3 [3]. Приведённые данные соответствуют специфике экономической деятельности регионов России. На рисунке 4 представлен объем выбросов парниковых газов из стационарных и передвижных источников для восьми федеральных округов России за 2023 год в пересчете на CO_2-эквивалент по данным Росстата и Минприроды [9, 10].

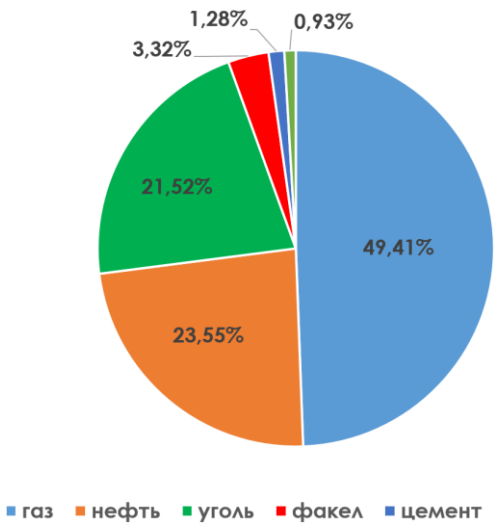


Рисунок 3 – Структура выбросов CO_2 в России по отраслям промышленности [3]

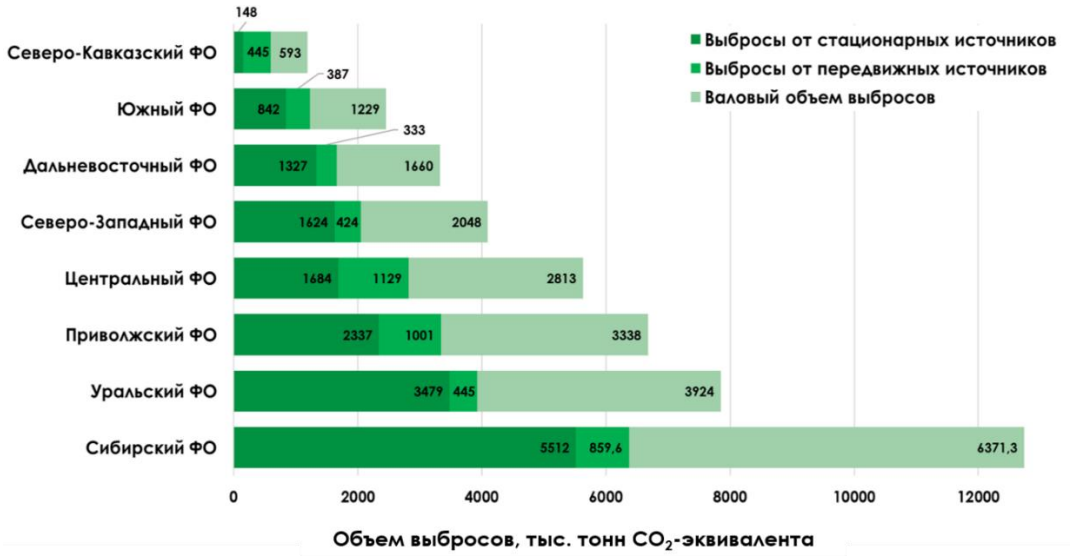


Рисунок 4 – Объем выбросов из стационарных и передвижных источников в восьми федеральных округах России в 2023 году (по данным [9, 10])

В Российской Федерации принят ряд законодательных мер, способствующих сокращению выбросов парниковых газов, в том числе углекислого газа: Федеральный закон от 2 июля 2021 г. N 296-ФЗ «Об ограничении выбросов парниковых газов»; Указ Президента РФ от 04.11.2020 г. № 666 «О сокращении выбросов парниковых газов»; Федеральный закон от 06.03.2022 г. N 34-ФЗ «О проведении эксперимента по ограничению выбросов парниковых газов в отдельных субъектах Российской Федерации»; ряд нормативных актов, устанавливающих для компаний ТЭК требования по

отчетности о выбросах [11, 12, 13]. Кроме того, Россия наряду с другими странами является участником Парижского климатического соглашения, согласно которому «уровень выбросов парниковых выбросов к 2030 году должен быть снижен до 70% от уровня 1990 года» [12].

В настоящее время к мерам по снижению выбросов CO_2 в России относятся: переориентация электростанций, работающих на газе и угле, на атомные; сокращение объемов сжигаемого попутного нефтяного газа (ПНГ); рецикл отходов производства и восстановление лесов [14].

Среди известных в мире технологий снижения выбросов CO_2 наиболее результативными и исследованными являются закачка диоксида углерода в нефтяные месторождения для повышения нефтеотдачи; химическое, биохимическое или физическое улавливание и закачка в пласт для захоронения; получение ценных химических соединений (метанол, мочевина, диметиловый эфир, муравьиная кислота и т.д.). В литературе эти технологии обозначаются следующим образом [15, 16, 17]:

1) CCUS – carbon capture, use and storage – технологии улавливания, полезного использования и захоронения CO_2 подразумевают использование диоксида углерода для закачки в истощенные нефтяные месторождения для увеличения нефтеизвлечения и последующего захоронения, либо в угольные пласты для увеличения выхода метана; отдельно технологии закачки CO_2 в пласт для повышения нефтеотдачи называют CO2-EOR – enhanced oil recovery;

2) CCS – carbon capture and storage – технологии улавливания и подземного захоронения CO_2 в водоносные горизонты, базальтовые породы;

3) CCU – carbon capture and utilization – технологии улавливания и утилизации CO_2 путем получения новых химических соединений.

В России перечисленные технологии развиваются медленнее, чем, к примеру, в США, Европе, Китае. Однако, некоторые российские компании уже разрабатывают и реализуют проекты по улавливанию диоксида углерода из дымовых газов производственных предприятий, закачке CO_2 в пласт для подземного захоронения и повышения нефтеотдачи, проекты по получению

водорода и метанола по «зеленым» технологиям (ПАО «Татнефть», ПАО «Новатэк», ПАО «Лукойл», ПАО «Криогенмаш», ООО «Н2-Тех» и др.) [18].

Лидером по количеству действующих и планируемых проектов по утилизации CO_2 является США (более 70 проектов), остальные страны с существенным количеством проектов на стадии реализации, проектирования или раннего развития: Канада (более 20 проектов), Норвегия, Австралия, Великобритания. Более 40% проектов направлены на увеличение нефтеотдачи, около 30% - на геологическое захоронение в водоносных горизонтах, 15% - конверсия CO_2 в химические соединения, остальные проекты направлены на геологическое захоронение в угольных пластах, базальтах, минерализацию CO_2, получение наноматериалов, поглощение водорослями [4, 19, 20].

1.2 Применение диоксида углерода для повышения нефтеотдачи

Преобладание количества проектов по закачке CO_2 в пласт для повышения нефтеотдачи или подземного захоронения над проектами по химическому преобразованию углекислого газа объясняется, в первую очередь, существенно большими объемами утилизируемого CO_2. Кроме того, технологии получения химических соединений из диоксида углерода требуют более крупных капитальных вложений, реализуют более сложные технологические процессы, работают со сравнительно меньшими объемами CO_2, и, как следствие, являются менее масштабируемыми [21-26].

Широкое использование диоксида углерода для повышения нефтеотдачи обусловлено его физико-химическими свойствами, обеспечивающими достижение смесимости с нефтью, снижение вязкости и улучшение вытеснения остаточной нефти из пористой среды [27, 28].

На рисунке 5 представлена фазовая диаграмма диоксида углерода [29]. При температуре 31°С и давлении 7,38 МПа диоксид углерода переходит в сверхкритическое состояние. В условиях большинства нефтяных месторождений, залегающих, как правило, на глубине от 1500 до 2500 м, где температура и пластовое давление превышают критические для CO_2, диоксид

углерода будет находиться в сверхкритическом состоянии, что обеспечивает достижение смесимости с нефтью [29, 30, 31].

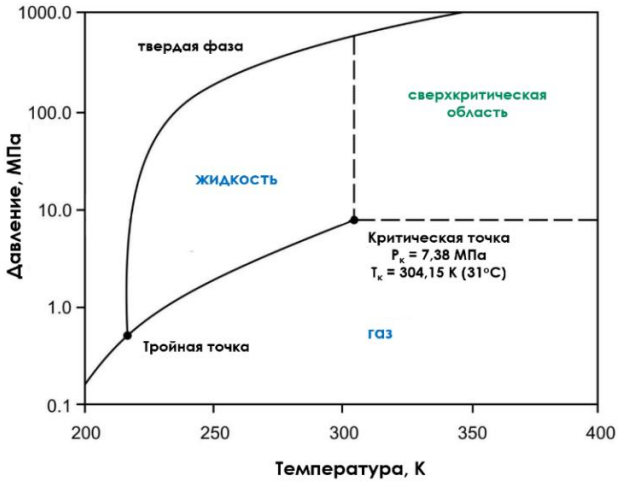


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма CO_2 [29]

В стандартных условиях вязкость углекислого газа $\mu=0{,}0137\times10^{-3}$ Па×с, плотность $\rho=1{,}98$ кг/м^3 [30, 31]. Гиматудиновым Ш.К. приводятся линии равной плотности на фазовой диаграмме CO_2, согласно которым плотность диоксида углерода в пластовых условиях сопоставима с плотностью нефти (рисунок 6) [30]. На рисунке 7 представлены кривые изменения вязкости CO_2 при различных температурах и давлениях [31].

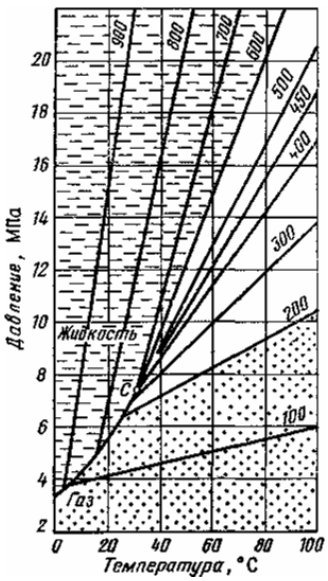


Рисунок 6 – Линии равной плотности диоксида углерода (кривые на диаграмме – плотность CO_2, кг/м^3) [30]

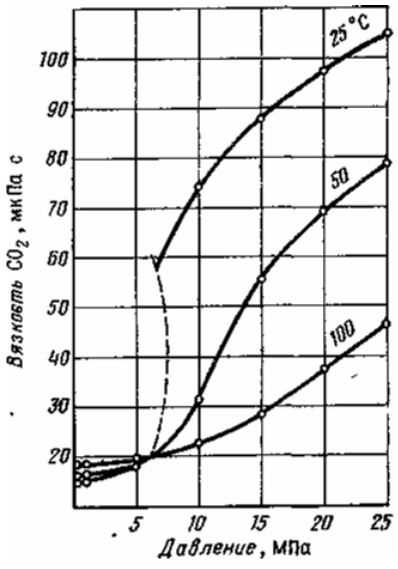


Рисунок 7 – Зависимость вязкости CO_2 от давления и температуры [30]

Согласно представленным зависимостям и диаграмме фазового состояния CO_2, вязкость диоксида углерода в жидком состоянии увеличивается примерно в 3 раза, с ростом давления она также увеличивается, с повышением температуры - понижается [29, 30, 31].

Ли и др. в работе [32] сравнивали влияние диоксида углерода и азота на изменение вязкости сырой нефти и поверхностного натяжения декана. На рисунках 8 и 9 представлены полученные зависимости. Результаты исследования подтверждают, что растворение CO_2 в нефти приводит к снижению вязкости и поверхностного натяжения нефти, что благоприятно влияет на эффективность процесса вытеснения нефти из пор коллектора.

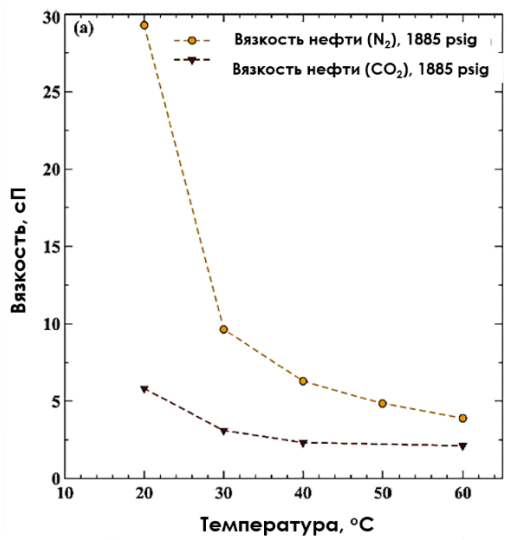


Рисунок 8 – Изменение вязкости нефти при контакте с CO_2 и N_2 [32]

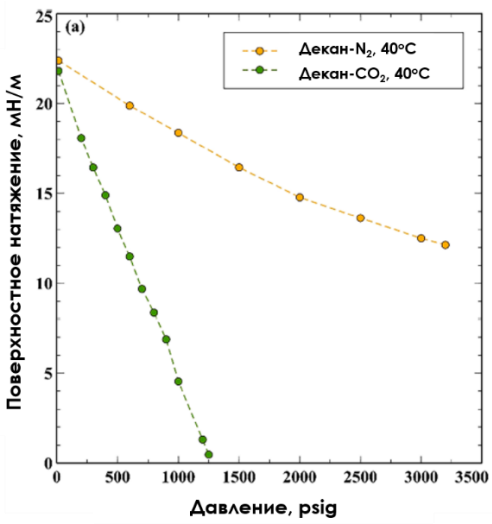


Рисунок 9 – Изменение поверхностного натяжения декана при контакте с CO_2 и N_2 [32]

В работе [33] Гао и др. исследовали влияние диоксида углерода на процесс набухания нефти в зависимости от температуры и давления. Результатами экспериментов подтверждено, что при растворении диоксида углерода в нефти зависимость объемного расширения нефти от давления становится практически линейной.

В совокупности все эти свойства диоксида углерода положительно влияют на вытеснение нефти, а достижение сверхкритического состояния позволяет

достичь одноконтактной смесимости с нефтью и обеспечивают механизм смешивающегося вытеснения.

1.3 Подземное захоронение диоксида углерода

Процессы вытеснения нефти с использованием CO_2 в ряде исследований не рассматриваются как полноценная мера по сокращению выбросов парниковых газов [21, 22, 34, 35]. Проекты по подземному захоронению предполагают закачку диоксида углерода в геологические формации для долговременного хранения в пласте. По данным [15, 36, 37], наибольший объем диоксида углерода может быть захоронен в минерализованных водоносных горизонтах.

При закачке диоксида углерода в водонасыщенные геологические структуры могут возникать следующие механизмы улавливания CO_2 [38-43]:

1) Структурное или стратиграфическое улавливание, которое обусловлено наличием в пласте экранирующих разломов и непроницаемых покрывающих пород, препятствующих миграции углекислого газа и обеспечивающих его длительное улавливание. Этот механизм очень важен, поскольку он является необходимым условием для любого хранилища, так как предотвращает миграцию и утечку CO_2 с течением времени, которое необходимо для проявления других механизмов улавливания.

2) Гидродинамическое (в литературе также выделяют капиллярное или остаточное) улавливание происходит за счёт миграции углекислого газа в сводовую часть ловушки под воздействием разницы плотностей с пластовой водой. CO_2 будет накапливаться до тех пор, пока капиллярное давление в поровых каналах не превысит избыточное давление CO_2 по отношению к пластовой воде, препятствуя его дальнейшей миграции.

3) Растворение CO_2 в пластовой воде, в результате которого происходит нейтрализация среды и буферизация pH, что препятствует нарушению химического равновесия в системе.

4) Минеральное улавливание заключается во взаимодействии диссоциированных форм угольной кислоты с минералами породы с образованием стабильных вторичных минералов.

Механизм минерального улавливания CO_2 традиционно рассматривается как механизм, развивающийся на поздних стадиях захоронения диоксида углерода (через ~100–1000 лет) [38, 40]. Реакции, приводящие к минеральному улавливанию диоксида углерода, будут протекать медленно, но могут обеспечить постоянное поглощение CO_2 в виде образующихся карбонатных минералов при условии их стабильности в пластовых условиях. Однако нельзя упускать из виду возможность протекания быстрых реакций с образованием метастабильных минералов в некоторых частях системы захоронения [44]. Также необходимо учитывать, что протекающие реакции осаждения/растворения минералов могут изменить пористость и проницаемость коллектора. В зависимости от целей закачки такие процессы будут оказывать либо положительный, либо отрицательный эффект на реализуемый процесс. Протекающие в пласте геохимические реакции могут препятствовать фактической закачке CO_2, либо способствовать его миграции из объема хранилища. Например, чрезмерно быстрое осаждение кальцита может блокировать пути фильтрации, необходимые для поддержания высоких скоростей закачки. И наоборот, растворение минералов в породах может привести к образованию путей фильтрации, способствующих миграции CO_2 [45-47]. То же самое может произойти и в скважинах, где можно ожидать относительно быстрых реакций между CO_2 и цементом, а также коррозии стальных труб [48].

1.4 Физико-химические процессы, протекающие при взаимодействии диоксида углерода с породой и пластовой водой

Углекислый газ, растворяясь в воде, частично вступает с ней во взаимодействие с образованием угольной кислоты:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \quad (1)$$

Определить точное содержание CO_2 и угольной кислоты в воде трудно, поэтому суммарную концентрацию этих компонентов принимают за концентрацию свободной угольной кислоты. Во многих исследованиях сообщается, что только приблизительно 1% растворенного углекислого газа образует угольную кислоту [45-47, 49-51]. Результаты более ранних исследований с деионизированной водой так же показали, что около 99% общего количества CO_2 в воде находится в форме растворенного газа $CO_{2(aq)}$, а не в виде угольной кислоты [52]. Однако этого относительно небольшого количества CO_2 достаточно для того, чтобы в пластовой воде образовалась кислая среда с pH около 3 [49, 50, 53, 54].

Угольная кислота является слабой кислотой и, растворяясь в воде, диссоциирует в 2 ступени. Диссоциация по первой ступени протекает с образованием гидрокарбонат-ионов и иона водорода:

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (2)$$

Гидрокарбонат-ионы являются наиболее распространенной формой содержания углекислого газа в пластовых водах [45-47, 50, 53, 54].

Диссоциация угольной кислоты по второй ступени протекает при нейтральной или щелочной среде с образованием карбонат-ионов:

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \quad (3)$$

Содержание различных форм CO_2 зависит от значения pH. При низких значениях pH (pH <4,2) в воде практически присутствует только угольная кислота. В интервале pH от 4,2 до 8,3 в воде в равновесии находится свободная угольная кислота и гидрокарбонаты. При повышении pH содержание гидрокарбонат-ионов повышается, а концентрация свободной угольной кислоты снижается. В диапазоне pH 8,3-8,4 основная часть растворенного углекислого газа (порядка 98 %) представлена гидрокарбонат-ионами. Дальнейшее повышение pH приводит к появлению карбонат-ионов, находящихся в равновесии с гидрокарбонатами. При значениях pH свыше 12 доминирующей формой становятся карбонат-ионы [49, 50, 55, 56].

Для соленых вод по сравнению с пресной водой растворимость диоксида углерода в воде снижается [30, 31, 49, 50]. При прочих равных условиях, с увеличением минерализации растворимость диоксида углерода в пластовой воде будет снижаться. На растворимость CO_2 в воде также влияют температура и давление: при повышении температуры, либо при понижении давления растворимость углекислого газа также снижается [50, 51].

При закачке CO_2 в пласт кислая среда, являющаяся результатом диссоциации угольной кислоты, приводит к началу различных реакций между минералами породы и пластовой водой. Такие реакции могут происходить как с минералами в порах коллектора, в трещинах, так и с минералами покрывающей породы. Направленность, скорость, результат таких реакций зависит от многих факторов: термодинамики, кинетики процессов, направленности потоков [57-61].

После закачки CO_2 изменение значения pH на различных участках объекта закачки зависит как от расстояния до нагнетательных скважин, так и от времени после закачки. Вблизи нагнетательной скважины pH будет находиться в диапазоне 3-6,5. При таком pH скорость растворения карбонатов, к примеру, гораздо выше, чем у других минералов. Учет такого поведения очень важен, так как растворение карбонатов будет влиять на свойства потока (за счет увеличения пористости и проницаемости) [60].

Для исследования геохимических процессов в системе «CO_2-пластовая вода-порода» оптимальным вариантом является проведение лабораторных экспериментов с образцами керна и пластовой воды, отобранными непосредственно из целевого объекта закачки, поскольку, как упоминалось ранее, для различных объектов минералогический состав породы и химический состав пластовой воды индивидуален и имеет большое влияние на характер исследуемых процессов [61].

Было проведено множество исследований разными авторами для изучения геохимических процессов при контакте CO_2 с пластовой водой и разными типами пород, такими как песчаники [62-71] и карбонаты [72-89].

Из-за более высокого содержания кварца по сравнению с карбонатными породами песчаники считаются менее реакционноспособными по отношению к CO_2 [90-92]. Однако, помимо кварца, песчаники часто содержат значительное количество цементирующих карбонатных или глинистых минералов, которые могут вступать в реакции в кислой среде, создаваемой закачкой CO_2 [93, 94]. Некоторые авторы отмечают, что снижение проницаемости в песчаниках связано не с образованием и осаждением новых минералов, а с перемещением частиц кварца, высвобождаемых после растворения цементирующего материала [90, 95-97].

В таблице 1.1 приведены результаты некоторых исследований различных авторов с образцами песчаников.

Таблица 1.1 – Результаты исследованиий геохимических процессов в системе «CO_2-пластовая вода-порода» для песчаников

Тип породы	Условия эксперимента	Результат взаимодействия	Вывод	Ист.
1	2	3	4	5
Песчаник (содержит полевой шпат, глины (в основном иллит) и карбонаты (зональный анкерит/доломит; и сидерит))	150 бар, 80°С (температура в пласте 55°С), продолжительность эксперимента 8 месяцев, размер образцов: Ø= 8 мм, длина = 30–40 мм	Растворение железистых карбонатов (анкерит), алюмосиликатов, выпадение чистых карбонатов, калиевых шпатов, в меньшей степени гипса, оксидов железа, гидроксидов, альбита, аморфного кремнезема	Растворение карбонатов, алюмосиликатов может улучшить фильтрационно-емкостные свойства (ФЕС) и облегчить процесс закачки. В случае закачки CO_2 для захоронения выпадение карбонатов окажет положительный эффект	[62]
Песчаник (65,7% кварц; 17,4% полевые шпаты; 7,9% альбит; по 0,1% хлорит, каолинит; 4,9% иллит; 1,6% доломит; 0,2% гематит; 0,1% галит)	150 бар, 60°С, продолжительность эксперимента ≈2 месяца, размер образцов 100 мм×50 мм	Растворение карбонатного цемента, альбита, калиевых шпатов; осаждение монтмориллонита	Не наблюдается интенсивных процессов с участием минералов. В таком случае основным механизмом, удерживающим CO_2, являются удержание за счет растворения CO_2 или за счет капиллярных сил	[63]

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Песчаник (кварц, каолинит, хлорит, карбонатный цемент)	150 бар, 50°С, продолжительность эксперимента ≈3 месяца	Растворение карбонатного цемента и глин, изменение смачиваемости, выпадение кальцита, увеличение пористости и проницаемости, миграция кварца	Силикаты и карбонаты имеют разную кинетику реакций с CO_2. Растворение карбонатного цемента приводит к увеличению проницаемости и пористости, но также наблюдается миграция силикатов в порах. Изменение смачиваемости обусловлено растворение глин и выпадением кальцита. При закачке CO_2 в песчаники наблюдаются эффекты минерального и гидродинамического удержания.	[64]
Песчаник (преобладают кварц и кальцит, в меньшей степени содержатся полевые шпаты, хлорит, анкерит, доломит, каолинит, монтмориллонит и мусковит)	150 бар, 70°С, продолжительность эксперимента ≈ 6 месяца	Подкисление водного раствора, растворение карбонатных минералов, неравномерное растворение хлорита с образованием глин и кремнезема, вторичных карбонатов не обнаружено, геохим. моделирование предсказывает выпадение доломита, растворение каолинита при долгосрочном хранении (более 100 лет)	Не наблюдается интенсивных процессов растворения/осаждения солей. Однако карбонатный цемент в кислой среде растворяется, что ведет к изменению ФЕС. При долгосрочном хранении CO_2 в песчаниках ожидается большее проявление эффекта минерального удержания за счет выпадения доломита	[65]
Песчаник (кварц, карбонатный, ангидридный цемент, полевые шпаты, иллит, хлорит)	50 бар, 125°С, продолжительность эксперимента 3 недели	Согласованное изменение концентраций ионов в воде до и после реакции подтверждает растворение цементирующих и некоторых глинистых минералов	Происходит растворение ангидрида и кальцита, хлорита, полевых шпатов. Однако продолжительность эксперимента относительно короткая	[68]

Окончание таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Песчаник (преобладают кварц, плагиоклаз, присутствуют также полевые шпаты, мусковит, гематит, хлорит, цементирующая фаза – доломит, ангидрид)	55 бар, 40°С, продолжительность эксперимента 15-21 месяцев, 7 образцов, 5 см×15 см	Преимущественное растворение богатого кальцием плагиоклаза, калиевых шпатов и ангидрита, осаждение альбита. Со временем возможно образование глинистых минералов	Растворение цементирующей фазы приводит к незначительному увеличению пористости, но также есть вероятность выпадения глинистых минералов, что может снизить скорость закачки из-за ухудшения ФЕС	[69]
Песчаник (кварц, микроклин, альбит, ломонтит, шамозит)	100 бар, 95°С, 2 образца по 9 мм×18 мм, продолжительность экспериментов 118 и 157 часов	Растворение полевых шпатов, осаждение каолинита, кремнезема, образование карбонатов богатых железом и кальцием, увеличение пористости, снижение проницаемости	CO_2 может эффективно захораниваться в богатых железом коллекторах, но осаждение гидратированных минералов (например, каолинита) приведет к снижению проницаемости	[70]

Результаты исследований (таблица 1.1) указывают на то, что для песчаников не характерны интенсивные процессы при контакте с CO_2 и пластовой водой. Однако во многих исследованиях отмечаются процессы растворения цементирующих карбонатных или глинистых минералов, выпадение карбонатов (особенно для пород, богатых минералами, содержащими кальций или железо). Растворение минералов приводит к улучшению ФЕС коллектора, но в то же время нужно учитывать влияние процессов осаждения солей и переноса частиц минералов, высвобождаемых после растворения цементирующих минералов. С точки зрения долгосрочного захоронения осаждение солей оказывает положительный эффект на процесс захоронения CO_2. Однако выпадение солей вблизи нагнетальных скважин приведет к снижению скорости закачки.

Несмотря на меньший потенциал минерализации CO_2 в песчаниках по сравнению с карбонатными породами, некоторые авторы отмечают, что закачка

CO_2 в терригенные коллекторы предпочтительнее, чем в карбонатные. Это объясняется тем, что минералы, характерные для песчаников, могут буферизовать pH и обеспечивают дополнительный потенциал для хранения CO_2 в растворенном состоянии. Карбонатные коллекторы, преимущественно состоящие из Ca, Mg и Fe-содержащих карбонатов, обладают более низким потенциалом улавливания, так как кислая среда после закачки CO_2 вызывает интенсивные процессы растворения карбонатных минералов, что приводит к еще большему снижению pH [98], а как было описано ранее, чем меньше pH системы, тем большая часть CO_2 находится в виде свободной угольной кислоты.

В таблице 1.2 приведены результаты исследований некоторых авторов с карбонатными породами. Результаты исследований с карбонатными породами (таблица 1.2) подтверждают, что карбонаты являются более реакционноспособными по сравнению с терригенными породами, ввиду хорошей растворимости карбонатов в кислой среде, создаваемой при закачке диоксида углерода.

Многие авторы (таблица 1.2) утверждают, что увеличение пористости в карбонатных породах происходит в результате растворения кальцита и соединения микропор в поры большего размера. Некоторые авторы отмечают возникновение вторичных карбонатов, влияющих на пористость и проницаемость породы, на скорость закачки CO_2. Другие, наоборот, отмечают лишь увеличение пористости и проницаемости и отсутствие осадков вторичных солей. Следовательно, результат взаимодействия CO_2 с карбонатными минералами зависит от термобарических условий, скорости и направления потока, смачиваемости минералов, pH среды: все эти факторы влияют на скорость протекания реакций растворения/осаждения карбонатов. pH, в том числе, оказывает ключевое влияние на стабильность различных форм CO_2 в системе (свободная угольная кислота, гидрокарбонаты, карбонаты). При закачке CO_2 в карбонатные породы стоит также исследовать влияние протекающих геохимических процессов на упругие и прочностные характеристики породы, поскольку, как отмечалось ранее, интенсивное растворение кальцита, доломита

приведет к соединению мелких пор в более крупные, что приведет к уменьшению прочности породы.

Таблица 1.2 – Результаты исследованиий геохимических процессов в системе «CO_2-пластовая вода-порода» для карбонатных пород

Тип породы	Условия эксперимента	Результат взаимодействия	Вывод	Ист.
1	2	3	4	5
Известняки и песчаники	80 бар, температура от 25ºС до 80ºС, продолжительность эксперимента от 40дней до 6 месяцев	Снижение pH (с увеличением давления закачиваемого CO_2) и увеличение температуры приводят к более интенсивному растворению кальцита, доломита. Для эксперимента с песчаником рост кальция и магния в процессе контакта с CO_2 выше, чем рост кремния.	Реакционная способность карбонатов выше, чем у песчаников. Реакционная способность карбонатов сильно зависит от значения pH и давления закачки CO_2.	[73]
Известняк	Несколько экспериментов при температурах от 18ºС до 50ºС, а также эксперименты с разным направлением потока закачиваемого CO_2	При горизонтальном направлении потока CO_2 в поровом пространстве образовалось большее количество кальцита, чем при вертикальном направлении потока. Увеличение температуры приводит к более интенсивному растворению кальцита. Увеличение общего количества кальцита привело к увеличению pH. Ключевым условием устойчивости карбонатов является значение pH >9	Изменение ФЕС, реакционная способность минералов зависит не только от минерального состава породы, термодинамических условий, а также от направления потока CO_2. pH системы влияет на форму нахождения CO_2 (гидрокарбонаты, карбонаты)	[74]
Известняк (кальцит)	Комнатная температура (20ºС), давление 0,1 МПа, продолжительность – 15 часов	Скорость растворения кальцита зависит от изменения реакционной поверхности. Изменение реакционной поверхности зависит от процентного содержания микрита (размер частиц 4 мкм) и спарита (размер частиц 0,1 мм)	Растворение привело к неравномерному увеличению пористости, проницаемости.	[75]

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3	4	
Известняк	150 бар, 80°С, 2 эксперимента (с сверхкритическим CO_2, с CO_2 растворенным в модели пластовой воды), продолжительность каждого эксперимента – 1месяц	В эксперименте со сверхкритическим CO_2 растворение кальцита было менее выражено, чем в эксперименте с растворенным в воде CO_2. При увеличении давления CO_2 раствор становится более кислым из-за растворения CO_2 и диссоциации карбоновой кислоты, но в то же время стабильность кальцита увеличивается из-за более высокой концентрации растворенных карбонатов, так как это приводит к увеличению pH в системе.	Растворение CO_2 повышает кислотность раствора, следовательно, и скорость растворения кальцита. Парциальное давление CO_2 и pH системы оказывают противоположное влияние на стабильность кальцита. Количество растворенного кальцита ограничено в пластовых условиях из-за достижения равновесия между CO_2 и кальцитом. Сверхкритический CO_2 оказывает незначительное влияние на растворимость кальцита.	[76]
Известняк	90 бар, 50°С, образцы 5 мм×20 мм,	Увеличение пористости и проницаемости	Растворение кальцита приводит к росту соединенных каналов в поровом пространстве	[77]
Известняк	Комнатная температура, размер образцов 10 см× 35 см, продолжительность 32 дня,	Скорость растворения кальцита зависит от pH закачиваемого флюида, на что указывают pH, щелочность, электропроводность воды на выходе. Растворение кальцита происходит неравномерно	pH закачиваемого раствора оказывает ключевое влияние на растворение кальцита.	[79]
Известняк	150 бар, 60°С, размер образцов 9 мм×18 мм, продолжительность 70 часов, разные скорости входного потока	При увеличении скорости потока уменьшается рост концентрации кальция на выходе меньше, чем при низких скоростях потока.	При больших скоростях потока рост растворение кальцита происходит менее интенсивно, что можно объяснить меньшим временем контакта флюида с породой.	[80]

Окончание таблицы 1.2

1	2	3	4	5
Кальцит	10-200 бар, 35-70°С, вода различной минерализации	Увеличение давления привело к снижению смачиваемости кальцита. Увеличение температуры и минерализации воды привело к увеличению смачиваемости кальцита.	Для захоронения углекислого газа в карбонатных коллекторах лучше подходят объекты с высокой минерализацией и температурой с закачкой CO_2 при низких давлениях	[84]
Известняк	20 бар, 50°С, 2 образца по 8,1×8 см, продолжительность 10 часов	Сильное растворение кальцита происходит вблизи точки закачки CO_2. В отдаленных от места закачки CO_2 частях образцов изменения пористости минимальны или отсутствуют. Растворение кальцита приводит к снижению микропор и крупных пор, увеличению пор среднего размера и пустот.	Растворение зерен кальцита неоднородное. Основное увеличение пористости и проницаемости происходит вблизи области закачки.	[86]
Известняк	103,42 бар, 200°С, 2 образца по 8см×3,85 см	Снижение приемистости, упругих и прочностных свойств образцов Растворение кальцита, увеличение пористости приводит к снижению прочности породы.	В карбонатных коллекторах при определенных условия возможно не только растворение кальцита, но и выпадение карбонатов, особенно вблизи области закачки, что приведет к снижению скорости закачки.	[87]
Рифовый известняк	70 бар, 30°С, 10 × 10 × 10 мм^3	Увеличение концентрации кальция в воде после эксперимента. Преобладают процессы растворения, но через 15 дней были обнаружены осадки, которые оказали влияние на изменение проницаемости. Снижалось количество микропор, увеличивалась скорость реакции	Преобладающим процессов в карбонатах является растворение кальцита. Увеличение пористости происходит из-за снижения количества микропор и объединения мелких пор в крупные. Это приводит к увеличению поверхности реакции, следовательно, к увеличению скорости реакции.	[88]

Среди проанализированных исследований (таблицы 1.1, 1.2) большинство экспериментов являются стационарными. Фиксированный объем твердого

вещества и пластовой воды помещается в сосуд, далее под давлением подается CO_2, и система выдерживается в течение определенного времени. Далее для контроля изменения экспериментальных параметров используются анализы пластовой воды и твердых частиц. Преимуществами данного экспериментального подхода являются относительная простота и легкость контроля экспериментальных параметров. Однако, такой метод не воспроизводит сложные процессы растворения/осаждения и их влияние на скорость фильтрации флюида, не позволяет провести оценку изменения фильтрационно-емкостных свойств породы. Для исследования подобных явлений необходимо проводить более сложные фильтрационные эксперименты, моделирующие фильтрацию потока в пластовых условиях.

Реакции, наблюдаемые в лабораторных экспериментах, не всегда совпадают с теми, которые происходят в природных условиях, поэтому при переносе экспериментальных результатов на пластовые условия следует соблюдать осторожность [66]. Эти различия обусловлены рядом факторов:

1) В реальных условиях породы коллекторов неоднородны по составу, поэтому использование чистых минералов вместо образца горной породы с реального объекта может исказить представление о реальных процессах, протекающих в пласте;

2) К таким же последствиям приведет использование модели пластовой вместо пластовой воды из реального исследуемого объекта;

3) Термобарические условия экспериментов также влияют на интенсивность изучаемых процессов.

Некоторые авторы проводили эксперименты при значительно повышенных температурах для увеличения скорости реакций в системе «CO_2-вода-порода» [87, 89, 99]. Такой метод может быть полезен, но может привести к появлению в системе вторичных осадков, выпадение которых в природных системах для хранения CO_2 не произойдет из-за меньших значений температуры [66]. К тому же, в природных геологических объектах факторы, влияющие на протекание геохимических процессов, сложно контролировать, в отличие от

лабораторных экспериментов: минералогический состав пород будет неоднородным в разных участках объекта, в который закачивается диоксид углерода. Кроме того, давление, температура, скорость потока флюида также могут отличаться. Следовательно, наличие минералогических и структурных неоднородностей в пласте может означать, что использование в лабораторных экспериментах относительно небольшого объема дробленой породы (в стационарных экспериментах) и минимального числа консолидированных образцов керна (в фильтрационных экспериментах) не всегда будет давать результаты, репрезентативные для всего пласта.

1.5 Процессы, протекающие при взаимодействии CO_2 в водной среде с искусственными пористыми средами и металлосодержащими материалами

В традиционном подходе химическая утилизация диоксида углерода рассматривается преимущественно в рамках процессов каталитического гидрирования CO_2 с получением углеводородов и кислородсодержащих органических соединений. В таких схемах CO_2 выступает исходным углеродсодержащим реагентом, а водород подается извне. Как правило, получают метан, метанол, синтетические углеводороды и другие топливные компоненты при повышенных температурах и давлениях в присутствии катализаторов [100-102].

Вместе с тем у традиционных процессов каталитического гидрирования CO_2 есть ряд недостатков. Для достижения оптимальных скоростей реакций и высокой селективности по целевым продуктам требуются повышенные температуры и давления, строго контролируемые условия подачи реагентов, а также разработка дорогостоящих и чувствительных к дезактивации катализаторов. Дополнительной проблемой является необходимость предварительного получения и очистки водорода, что приводит к росту энергетических и углеродных затрат и снижает общий экологический и экономический эффект проектов по химической утилизации CO_2.

Подача водорода в процессы химической утилизации CO_2 сама по себе связана с существенными технологическими и энергетическими затратами. Наиболее распространенные в настоящее время способы его получения – паровая конверсия природного газа, частичное окисление углеводородов и электролиз воды – требуют либо значительного расхода ископаемого топлива, сопровождающегося выбросами CO_2, либо большого объема электроэнергии, зачастую также имеющей углеродный след. Это приводит к тому, что суммарный эффект декарбонизации при использовании таких схем оказывается ограниченным и сильно зависит от источников энергии и сырья [103, 104].

На этом фоне отдельный интерес представляют процессы взаимодействия металлов с водной средой, при которых протекают коррозионные и электрохимические реакции с выделением газообразных продуктов, в том числе водорода. В большинстве таких работ целью является не получение водорода как энергоносителя, а оценка скорости коррозии и изменения состояния системы по выходу H_2 и составу газовой фазы. Водород может выделяться при коррозии металлов в самых разных водных средах (минеральные кислоты, органические кислоты, CO_2-содержащие растворы и др.). Однако в рамках данной работы интерес представляют прежде всего системы, где окислительно-восстановительные процессы инициируются растворением диоксида углерода в воде.

Геологические структуры, из которых добывают нефть и газ, содержат различное количество коррозионно активных компонентов (пластовая воды, газы), и одним из основных коррозионно-агрессивных газов в потоке углеводородов является диоксид углерода [105].

В исследовании [106] авторами установлено, что в системе «CO_2-вода-углеродистая сталь» процесс растворения железа на аноде сопровождается реакциями образования протонов H^+ и угольной кислоты H_2CO_3 на катоде с получением молекулярного водорода H_2, а в твёрдой фазе формируются оксидные и карбонатные продукты коррозии, в первую очередь карбонат железа (сидерит $FeCO_3$) и связанные с ним фазы:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \quad (1)$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (2)$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \quad (3)$$

$$Fe^0 + 2H_2CO_3 \leftrightarrow Fe(HCO_3)_{2(aq)} + H_2 \uparrow \quad (4)$$

$$Fe^{2+} + HCO^-_3 \leftrightarrow FeCO_3 + H^+ \quad (5)$$

$$Fe^0 + 2H_2O \leftrightarrow FeOH_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (6)$$

$$FeOH_2 + HCO^-_3 \leftrightarrow FeCO_3 + H_2O + OH^- \quad (7)$$

Приведенные реакции (1) - (7) отражают последовательное образование в растворе угольной кислоты и ее ионов-производных, а также связанные с этим реакции растворения железа и формирования карбонатных продуктов коррозии, сопровождающиеся выделением H_2. Скорость таких процессов определяется pH, парциальным давлением CO_2 (pCO_2), температурой, составом раствора и свойствами формирующейся пленки.

В ряде работ [107-109] авторы показали, что при pH ниже 4-5 растворенный CO_2 усиливает коррозию стали, так как в растворе возрастает количество угольной кислоты, участвующей в реакциях, приводящих к выделению водорода. Gray и др. [107] установили, что при росте парциального давления pCO_2, а значит и содержания угольной кислоты, увеличивается и скорость образования водорода. В работе Kahyarian и др. [109] уточняется, что в широком диапазоне условий ключевым является то, что благодаря протеканию реакций (1), (2) в растворе постоянно поддерживается повышенная концентрация ионов водорода, и именно их восстановление до H_2 определяет интенсивность процесса. Таким образом, увеличение pCO_2 и связанное с ним возрастание доли карбонатных форм CO_2 приводят к росту скорости выделения водорода.

Некоторые авторы исследовали процессы в системе «CO_2-металл-вода» с точки зрения альтернативного способа получения «зеленого» водорода. Например, в работе Del Río и др. [106] исследовали возможность получения водорода в системе «металл-вода» в CO_2-богатых и CO_2-бедных водных потоках, образующихся при процессах абсорбционного захвата CO_2, с последующим

использованием полученного водорода для каталитического восстановления CO_2 до формиата HCOOH. В качестве восстановителей применяли алюминий Al и цинк Zn, а в качестве катализаторов – палладий Pd, платину Pt и рутений Ru, нанесенные на активированный уголь. Эксперименты проводили в автоклавном реакторе при 120°C, в течение до 10 часов, в растворах карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$, гидроксида аммония NH_4OH и гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$, моделирующих CO_2-богатые и CO_2-бедные водные потоки. В проведенном исследовании генерация водорода и восстановление CO_2 реализованы в одном объеме реактора: щелочная/карбонатная среда одновременно обеспечивает протекание реакции «металл-вода» (окисление Al или Zn с образованием оксидов/гидроксидов и выделением H_2) и служит источником захваченного CO_2 в виде карбонатных и бикарбонатных форм, которые восстанавливаются сгенерированным водородом до формиата на Pd-содержащем катализаторе. Показано, что система Al–Pd/уголь обеспечивает наилучшие показатели (выход формиата порядка 22%, селективность 32%), причем H_2 образуется непосредственно в среде за счет коррозионно-подобного окисления металла, а Pd-катализатор выступает носителем активных гидридных форм. Авторами сделан вывод о принципиальной реализуемости интеграции улавливания CO_2 с его каталитической конверсией в формиат без внешнего источника водорода за счет одновременной генерацией «зеленого» водорода.

В исследовании Dugstad [105] доказано, что в системах «CO_2-металл-вода» действительно происходит генерация водорода, а сам CO_2 частично фиксируется в твердых продуктах коррозии. В исследовании, посвященном CO_2-коррозии стальных барабанов в хранилище радиоактивных отходов SFR (Швеция), было показано, что при взаимодействии стали с водой, содержащей CO_2 микробиологического происхождения, образуются как карбонаты ($FeCO_3$), так и оксидно-гидроксидные продукты, причем при более высоком парциальном давлении pCO_2 преобладает образование карбоната железа, а при снижении pCO_2 возрастает доля оксидов и гидроксидов. Эксперименты проводили при комнатной температуре (~25°C) в стеклянных ячейках объемом около 2 л, в

которые помещали стальные пластины, при непрерывной барботации CO_2-содержащего газа с заданным парциальным давлением CO_2 (0,1; 0,02 и 0,005 бар), в деаэрированной воде с контролируемым pH (4,5-9,0) и продолжительностью выдержки 14-28 суток, а скорость коррозии оценивали по потерям массы пластинок. При этом коррозия сопровождалась выделением H_2. Установлено, что скорость и коррозии, и генерации водорода в замкнутой системе жестко ограничены скоростью поступления CO_2. В условиях ограниченного источника CO_2 поддерживать одновременно высокую скорость коррозии и высокое pCO_2 невозможно, так как CO_2 быстро расходуется на формирование карбонатной/оксидной пленки, что приводит к установлению низких скоростей реакции и, соответственно, сравнительно невысокому выходу H_2.

В экспериментальных исследованиях российских авторов Закирова С.Н., Климова Д.С. и др. [110-113] было показано, что металлические отходы могут служить реагентом в системах «CO_2-металл-вода» с одновременной фиксацией CO_2 и генерацией водорода. В опытах использовали карбонизированную воду (вода с растворенным CO_2), которая контактировала с железной стружкой, чугунной дробью и дробленым сланцем при комнатной температуре и давлениях порядка нескольких атмосфер; при этом наблюдалось заметное выделение газовой фазы, регистрируемое по росту давления в замкнутых реакторах. Анализ газовой фазы показал значительное содержание H_2 и присутствие углеводородов, что указывает на протекание коррозионно-подобных процессов с образованием водорода и вовлечением CO_2 в реакции восстановления, сопровождающиеся частичным связыванием углерода в твердых продуктах и образованием газообразных углеводородов.

1.6 Выводы по главе 1

В связи с растущим вниманием к проблеме сокращения выбросов парниковых газов, ужесточением законодательного регулирования в области климатической повестки, одним из важных вопросов является развитие технологий и реализация проектов, направленных на сокращение выбросов диоксида углерода.

Проведенный анализ показал, что в России основными источниками выбросов являются нефтегазовая и угольная промышленности, на долю которых приходится 95% всех выбросов. Наибольший уровень выбросов CO_2 зафиксирован в Сибирском, Уральском и Приволжском федеральных округах, что объясняется высокой развитостью различных отраслей топливно-энергетического комплекса в этих регионах.

В России лишь небольшое количество проектов, направленных на сокращение выбросов CO_2, находятся либо на стадии проектирования, либо на ранней стадии реализации.

Около 75% всех проектов, реализуемых по всему миру, направлены на закачку диоксида углерода в пласт либо для повышения нефтеотдачи (~40%), либо для долгосрочного подземного захоронения (~35%). Преобладание количества проектов по закачке CO_2 над проектами по химической утилизации диоксида углерода связано с несколькими факторами: сложность технологического процесса получения химических соединений, более жесткие требования к чистоте диоксида углерода, потребность во внешнем источнике водорода, необходимость разработки катализаторов и сравнительно небольшие мощности производства (объем утилизируемого CO_2).

Вытеснение нефти диоксидом углерода многими авторами не рассматривается как полноценная технология по сокращению выбросов CO_2, поскольку основной целью таких проектов традиционно является повышение нефтеотдачи. Использование CO_2 для вытеснения нефти обусловлено его физическими свойствами, позволяющими эффективно вырабатывать остаточные запасы нефти.

Ключевой мерой по сокращению выбросов CO_2 в настоящее время является подземное захоронение диоксида углерода в геологические формации. Наибольший объем CO_2 может быть захоронен в водоносных горизонтах.

Известно, что при растворении CO_2 в воде снижается pH среды, что приводит к нарушению химического равновесия в системе и началу реакций между CO_2, породой и пластовой водой. Исследование геохимических процессов

в пласте при закачке CO_2 многие исследователи проводят в контексте изучения механизмов минерального улавливания CO_2. В связи с этим во многих работах эксперименты проводятся при повышенных термобарических условиях для увеличения скорости исследуемых реакций. Изучение механизмов минерального улавливания очень важно для долгосрочного захоронения CO_2 в пластах, однако нельзя недооценивать важность краткосрочных реакций, проявляющихся уже на стадии закачки CO_2 в пласт. Необходимо учитывать, что протекающие реакции осаждения/растворения минералов могут изменить пористость и проницаемость коллектора. В зависимости от целей закачки такие процессы будут оказывать либо положительный, либо отрицательный эффект на реализуемый процесс. Протекающие в пласте геохимические реакции могут препятствовать фактической закачке CO_2, либо способствовать его миграции из объема хранилища. Например, чрезмерно быстрое осаждение кальцита может блокировать пути потока, необходимые для поддержания высоких скоростей закачки. И наоборот, растворение минералов в породах может привести к образованию путей потока, способствующих миграции CO_2.

В большинстве проанализированных экспериментов авторы использовали модели пластовой воды или чистые минералы. Состав пластовой воды влияет на растворимость углекислого газа, на pH системы, на выпадение вторичных минералов вследствие перенасыщения, а минералогический состав породы является неоднородным. Все эти факторы требуют аккуратного прогнозирования процессов в реальных пластовых условиях с опорой на лабораторные эксперименты.

Изучение быстрых процессов сразу после закачки CO_2 с использованием реальных объектов исследования (порода коллектора) и образцов пластовой воды позволит повысить точность прогнозируемых процессов. Необходимо отметить, что изучение краткосрочных геохимических процессов важно не только для технологий подземного захоронения, но и для процессов вытеснения нефти диоксидом углерода.

Другим важным направлением сокращения выбросов углекислого газа являются технологии химической утилизации CO_2 с получением химических соединений. Данное направление является одним из перспективных для эффективного использования углекислого газа. Каталитическое гидрирование CO_2 позволяет получать широкий спектр ценных химических соединений, включая метанол, метан, диметиловый эфир и другие продукты. Во многих реализуемых процессах химической утилизации CO_2 ключевым ограничением является необходимость во внешнем источнике водорода и жесткие условия протекания каталитических процессов (повышенные температура и давление, высокие требования к чистоте CO_2, селективные и стабильные разработанные катализаторы). В этой связи дополнительный интерес представляет рассмотрение систем «CO_2-металл-вода», в которых взаимодействие CO_2-содержащих водных растворов с поверхностью активных металлических наполнителей приводит, с одной стороны, к связыванию CO_2 в составе твердых продуктов коррозии (карбонатных и оксидных фаз), а с другой – к генерации молекулярного водорода как сопутствующего продукта коррозии. При этом характер протекающих физико-химических процессов в таких системах по ряду ключевых особенностей близок к системам «CO_2-горная порода-вода» с наличием активных металлосодержащих минералов, что определяет схожесть некоторых методических аспектов их исследования.

Проведенный литературный анализ современного состояния исследований процессов, направленных на сокращение выбросов диоксида углерода, показывает, что:

1) для процессов, связанных с закачкой диоксида углерода в пласт, недостаточно изучены кратко- и среднесрочные эффекты взаимодействия диоксида углерода с породой пласта и пластовой водой в различных геолого-физических условиях, характерных для ключевых нефтедобывающих регионов, в частности для Урало-Поволжья;

2) процессы химической утилизации CO_2 являются сложнореализуемыми вследствие необходимости разработки селективных

катализаторов, проведения процессов при значительно высоких температурах, потребности в стабильном источнике водорода, что определяет актуальность дополнительно изучения низкотемпературных процессов в системах «CO_2-металлосодержащий наполнитель-вода».

Исходя из данных выводов, в диссертационной работе поставлены задачи экспериментального и аналитического исследования взаимодействия диоксида углерода с искусственными (металлические наполнители) и естественными (горные породы) пористыми средами в водной среде. Результаты экспериментально-аналитических исследований используются для оценки потенциала метода утилизации CO_2 с генерацией экологически чистых энергоносителей и влияния геохимических эффектов на процессы закачки в пласт углекислого газа для подземного захоронения и повышения нефтеотдачи.

ГЛАВА 2. Экспериментальное исследование взаимодействия карбонизированной воды с металлосодержащими наполнителями

2.1 Методика экспериментального исследования взаимодействия карбонизированной воды с металлическими наполнителями

Лабораторные исследования, выполненные ранее в ИПНГ РАН Климовым Д.С., Закировым С.Н. и др. [110-113], показали, что при взаимодействии воды с растворенным в ней CO_2 (карбонизированная вода) с поверхностью химически и каталитически активного наполнителя (железной стружки, чугунной дроби, дробленого сланца) уже при комнатной температуре и давлении в несколько атмосфер наблюдается интенсивное выделение газовой фазы, о чем свидетельствуют повышение давления в системе. Результаты хроматографии демонстрируют существенное содержание в газовой фазе водорода и наличие углеводородов.

В диссертации Климова Д.С. отмечается, что металлы (в том числе в составе природных минералов) могут играть роль катализаторов в химических реакциях восстановления углерода с разложением воды [113]. Эксперименты выполнялись при комнатной температуре и давлении насыщения воды углекислым газом от 1 до 20 бар. Были выполнены как проточные, так и стационарные эксперименты. В проведенных исследованиях оценивался состав газовой фазы, полученной после контакта карбонизированной воды с металлическими наполнителями, но не оценивался общий количественный баланс по компонентам.

Полученные Климовым Д.С. результаты стали основой для развития автором данного направления исследований в лаборатории Инновационного нефтегазового недропользования АГТУ ВШН. Задачами этих исследований была оценка не только состава получаемой газовой фазы, но и количественного баланса компонентов, что позволило бы провести количественную оценку степени утилизации углекислого газа, выхода водорода и оценить потенциал метода утилизации углекислого газа с генерацией водорода. Таким образом, для

решения поставленных задач требовалось разработать методику исследования с оценкой полного баланса преобразования углекислого газа.

Эксперименты проводились с использованием каталитической установки «Катакон», и хроматографического комплекса «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Схема установки представлена на рисунке 10.

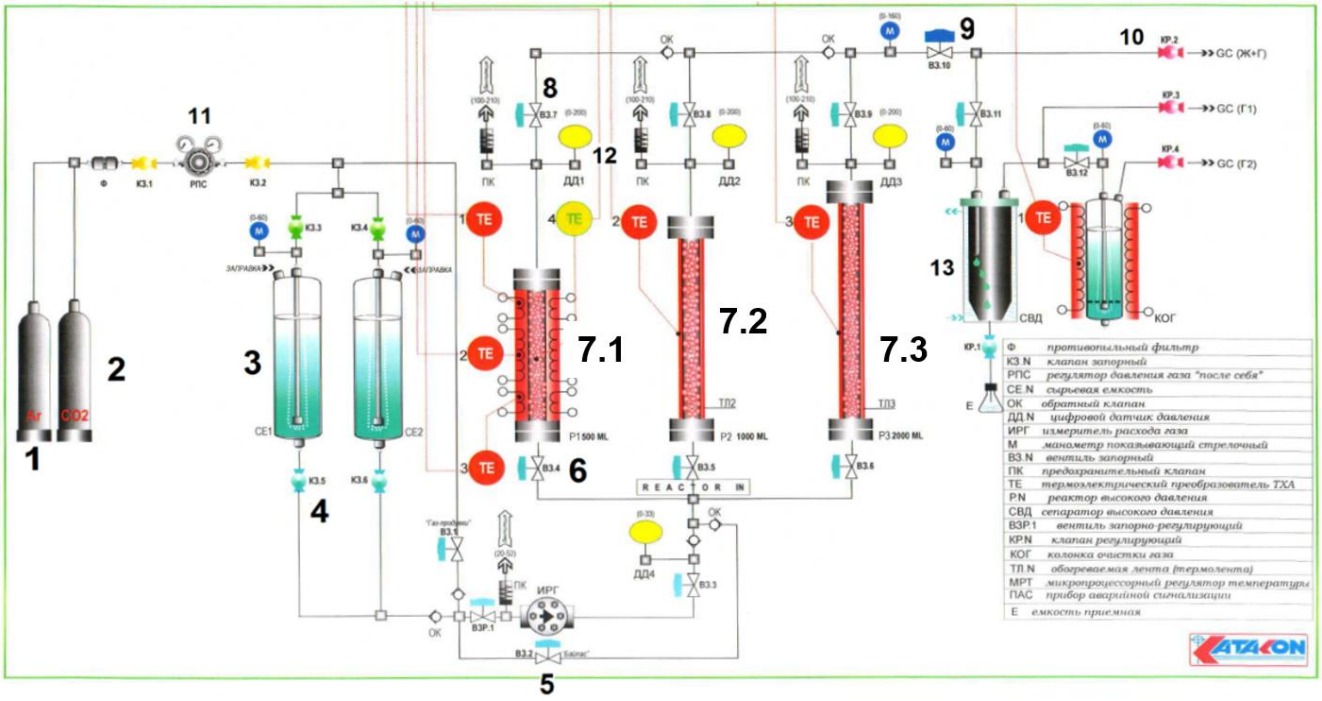


Рисунок 10 – Схема экспериментального стенда для исследования взаимодействия карбонизированной воды с металлическими наполнителями (1 – баллон с аргоном, 2 – баллон с CO_2, 3 – сатураторы , 4,5 – запорные клапаны, 7.1, 7.2, 7.3 – реакторы разного объема, 8 – верхний запорный кран реактора, 9 – выпускной запорный вентиль,10 – выпускной запорный клапан, 11 – регулятор давления, 12 –цифровой датчик давления, 13 – сепаратор)

Установка «Катакон» включает в себя три реактора, объемами 580, 958, 2000 мл и рассчитана на работу при давлениях до 200 бар. Контроль давления осуществляется с помощью цифровых манометров Keller с суммарной погрешностью не более +/-0,1%.

Нагрев первого реактора осуществляется с помощью трехзонной печи, нагрев второго и третьего реакторов – с помощью термонагревательных лент. Поддержание заданного температурного режима осуществляется микропроцессорными регуляторами температуры, контроль температуры –

термопарами. Установка рассчитана на работу при температуре до 500°С для первого реактора и до 200°С для второго и третьего реакторов.

Конфигурация хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» включает в себя два детектора по тепловодности (ДТП-1 для определения углекислого газа; ДТП-2 для определения кислорода, азота, гелия, водорода) и две насадочные колонки, а также один пламенно-ионизационный детектор (ПИД) и капиллярную колонку для определения углеводородов.

Эксперименты выполнялись следующим образом. В сатураторах 3 подготавливалась карбонизированная вода при разных давлениях насыщения в зависимости от эксперимента, далее подготовленная вода перекачивалась в один из реакторов 7.1-7.3, который предварительно был заполнен металлическим наполнителем. Для реакторов предусмотрена возможность нагрева и контроля давления. После выдержки карбонизированной воды с наполнителем в течение нескольких суток (от 3 до 6 в разных экспериментах) производилось стравливание карбонизированной воды в сепаратор и разделение жидкой и газовой фаз. Далее оценивались объемы фаз, состав газа анализировался на хроматографе. На основе данных об объеме газа, введенного в реактор с карбонизированной водой, и объеме выделившейся газовой фазы для каждого эксперимента был выполнен расчет компонентного баланса по CO_2 и H_2. Подробная методика расчета и результаты по отдельным экспериментам представлены в работе автора совместно с соавторами [114, 115].

Для оценки влияния параметров эксперимента на степень утилизации углекислого газа и выход водорода в экспериментах варьировались следующие параметры:

1) Давление насыщения воды углекислым газом;
2) Температура эксперимента;
3) Продолжительность эксперимента;
4) Состав наполнителя.

В таблице 2.1 приведен диапазон изменения перечисленных параметров и фиксированные параметры в экспериментах.

Таблица 2.1 – Параметры проведенных экспериментов

Параметр	Диапазон	Фиксированные параметры
Давление насыщения воды CO_2 $P_{нас}$	от 9 до 25 бар	Температура, наполнитель, продолжительность эксперимента
Температура процесса	От комнатной (~24°C) до 60°C	Давление насыщения воды CO_2, наполнитель, продолжительность эксперимента
Наполнитель	Железо (стружка/дробь), марганец, цинк	Давление насыщения воды CO_2, продолжительность эксперимента, температура
Продолжительность эксперимента	От 72 часов (3 суток) до 144 часов (6 суток)	Давление насыщения воды CO_2, наполнитель, температура
Объем реактора	0,95 л и 2 л	Температура, наполнитель, продолжительность эксперимента, давление насыщения воды CO_2

В качестве иллюстрации динамики процесса на рисунке 11 приведена зависимость давления во времени для опытов №1 и №2, для которых выполнена наиболее детальная регистрация. Во всех остальных опытах давление контролировалось в ключевые моменты (начало, промежуточные точки, конец эксперимента) и не выявило принципиально отличающегося характера изменения. В таблице 2.2 представлены результаты проведенных экспериментов. Существенное содержание водорода и высокая степень утилизации CO_2 были зафиксированы преимущественно в опытах с железосодержащими наполнителями. На рисунке 12 в качестве примера представлен внешний вид наполнителей до и после экспериментов со стальной дробью и стальной стружкой.

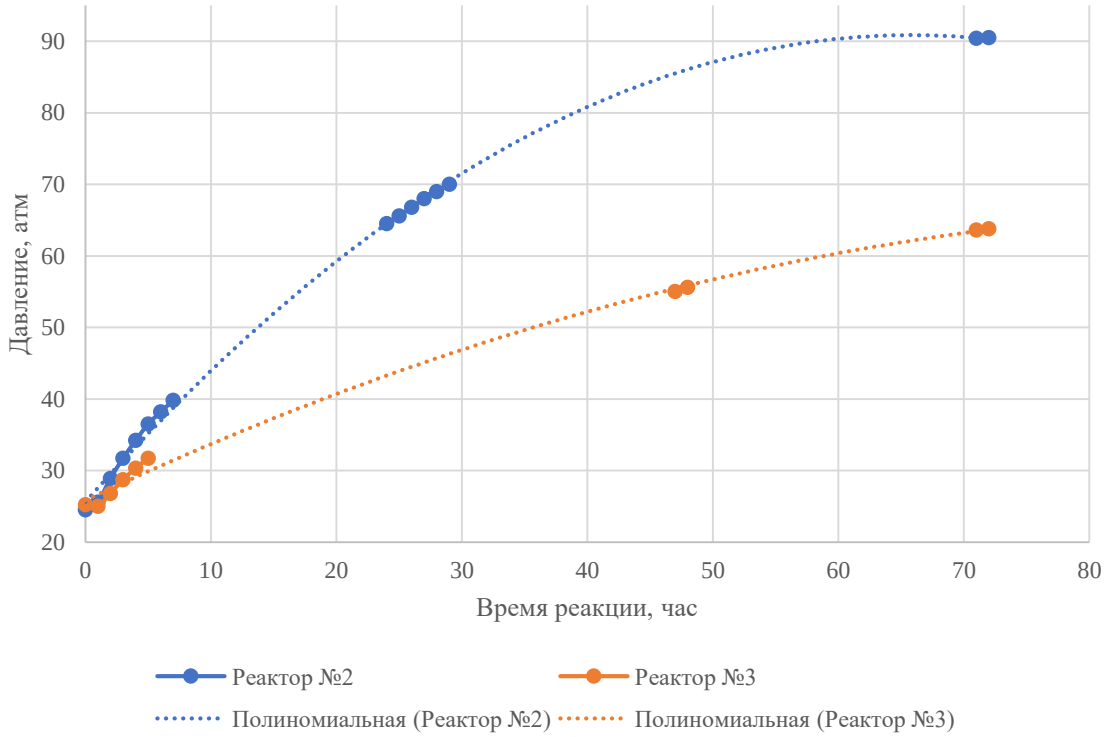


Рисунок 11 – Изменение давления во времени в экспериментах №1 и №2

Таблица 2.2 – Результаты экспериментов по исследованию взаимодействия CO_2 с металлосодержащими наполнителями

№ эксп.	Наполнитель	$P_{нас}$, атм	Объем реактора, л	Время, час	t, °C	Масса наполнителя, кг	Объем CO_2, поданный в реактор, л	Состав газовой фазы после эксп., мл		Степень утилизации CO_2, %	Выход водорода, %
								CO_2	H_2		
1	Стальная дробь	25	0,95	72	25	2	11,69	6,69	4,82	41,8	41,5
2	Стальная дробь	25	2	72		2	28,57	22,65	4,82	21	17,5
3	Стальная дробь	10,6	0,95	72		2	4,74	0,64	3,71	86,6	83,48
4	Стальная дробь	9,8	0,95	144		1,25	4,89	1,32	3,03	72,88	59,46
5	Стальная стружка	9,8	2	144		1,25	11,02	8,04	4,46	27,05	32,12
6	Цинковая дробь	8,9	2	144		1,25	14,00	10,48	1,56	16,37	12,25
7	Марганец (пластины)	9,5	2	72		0,85	11,32	9,43	0,57	16,71	5,67
8	Стальная стружка	9,5	2	72	30	0,867	11,36	8,03	2,58	29,35	21,76
9	Стальная стружка	9,5	0,95	72	60	0,867	5,33	1,98	2,67	62,91	49,68



Рисунок 12 – Внешний вид стальных наполнителей до и после выдержки с карбонизированной водой (a – стальная дробь до эксперимента, b – стальная дробь после эксперимента, c – стальная стружка до эксперимента, d – стальная стружка после эксперимента)

Наибольшая степень утилизации углекислого газа и выход водорода были достигнуты в эксперименте №3. По полученным результатам экспериментов были сформулированы следующие выводы:

1. Из результатов экспериментов №№ 1-5 (таблица 2.2) следует, что в системе «CO_2-вода-стальная дробь/стружка» абсолютный выход водорода определяется прежде всего количеством и удельной поверхностью железосодержащего наполнителя, тогда как объем реактора и количество воды влияют главным образом на относительные показатели (доли компонентов в газовой фазе, прирост давления).

2. Установлено, что степень утилизации CO_2 возрастает при увеличении количества железосодержащего наполнителя и снижении давления насыщения воды CO_2 (сравнение экспериментов №№ 1,3,4, таблица 2.2); при этом рост давления в реакторе обусловлен как образованием H_2 и углеводородов, так и дегазацией растворенного CO_2 и других газов при изменении температуры, что подтверждается динамикой давления и измерениями pH исходной и прореагировавшей воды.

3. Сравнение стальной дроби и стальной стружки показало, что при сопоставимой массе наполнителя стружка, обладая большей удельной поверхностью и заполняя больший объем реактора, обеспечивает более интенсивную генерацию H_2, тогда как дробь дает более высокий относительный выход углеводородов.

4. В опытах с цинковой дробью и марганцевыми пластинами выход водорода и характер твердых продуктов существенно отличались от железосодержащих систем: отсутствие характерного карбонатного осадка и прозрачность раствора после реакции указывают на образование пассивирующих оксидных пленок, что приводит к более низкому выходу H_2 по сравнению со стальными наполнителями.

Для экспериментов с железосодержащими наполнителями также отмечалось наличие осадка после выдержки наполнителя с карбонизированной водой. Для идентификации веществ, входящих в состав образовавшегося осадка, были проведены качественные реакции с раствором соляной кислоты, с красной кровяной солью и желтой кровяной солью:

1) При взаимодействии осадка с соляной кислотой наблюдалось выделение газа и растворение осадка, что подтверждает наличие в осадке карбонат-ионов:

$$FeCO_3\downarrow + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O \quad (8)$$

2) В три разные колбы к воде из реактора прилили красную кровяную соль, желтую кровяную соль и раствор гидроксида натрия:

$$Fe^{2+} + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[Fe(CN)_6])\downarrow \quad (9)$$

вода из реактора **красная кровяная соль** **синий осадок**

$$Fe^{2+} + NaOH \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + H_2O \quad (10)$$

вода из реактора **серо-зеленый**

$$Fe^{3+} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[Fe(CN)_6])\downarrow \quad (11)$$

вода из реактора **желтая кровяная соль** **синий осадок**

Полученные результаты подтверждают, что осадок, образовавшийся в результате экспериментов, представляет собой карбонат железа, оксиды и

гидроксиды железа (II) Fe^{2+} и (III) Fe^{3+}, что согласуется с реакциями (4)-(7), приведенными в разделе 1.5.

2.2 Оценка себестоимости потенциальной технологии утилизации углекислого газа с генерацией водорода

Исследуемый метод утилизации углекислого газа можно рассматривать как один из вариантов потенциальной технологии химической утилизации CO_2 (CCU).

В общем случае стоимость проекта CCU будет включать в себя следующие затраты [116]:

1) на улавливание CO_2 из источника выбросов;

2) на удаление влаги и сжатие/сжижение CO_2, в зависимости от метода транспортировки;

3) на транспортировку CO_2 по трубопроводу, на судне или наземном транспорте до места утилизации углекислого газа;

4) на химическую утилизацию, которая включает в себя затраты на сырье, катализаторы, энергетические затраты на осуществление процесса, а также затраты на реализацию целевых и утилизацию побочных продуктов.

Учитывая особенности исследуемой потенциальной технологии, технологическая цепочка может состоять из этапов, показанных на рисунке 13.

Таким образом, технология утилизации CO_2 с получением водорода и углеводородов будет включать 3 основных этапа.

1) Первый этап технологии заключается в улавливании выбросов углекислого газа и получении газового потока с высоким содержанием CO_2 для дальнейшего насыщения им воды.

2) Далее подготовленная карбонизированная вода и наполнитель взаимодействуют в реакторе (реакторах) при оптимальных условиях (t, P, τ).

3) Полученная газовая смесь затем направляется в блок очистки для отделения целевых продуктов. В составе газовой смеси может присутствовать некоторое количество непрореагировавшего CO_2, которое после отделения от

целевых продуктов вновь можно направить во входящий газовый поток для насыщения воды.

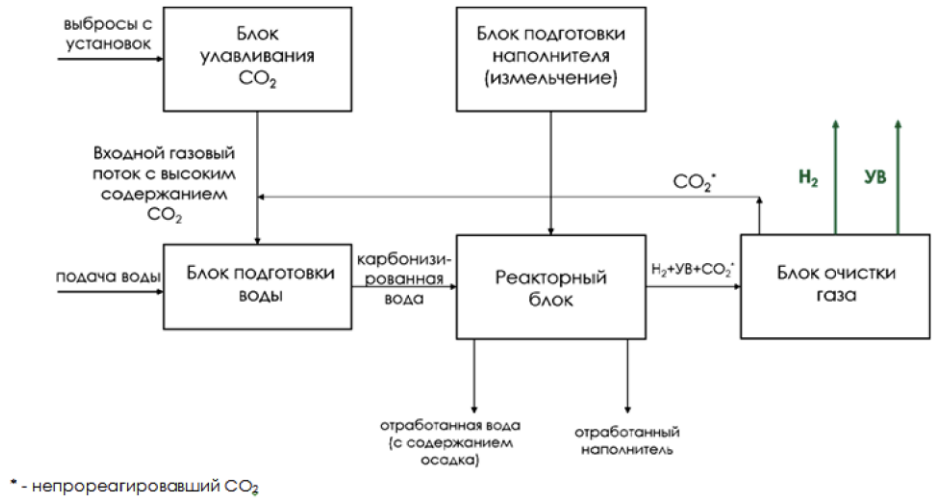


Рисунок 13 - Поточная схема технологического цикла утилизации CO_2 с получением водорода и углеводородов

Затраты на реализацию потенциальной технологии утилизации углекислого газа будут складываться из следующих составляющих:

1. Улавливание дымовых газов с предприятия, стоимость которого будет зависеть от: стоимости оборудования; типа используемого сорбента; объемов выбросов дымовых газов; концентрации CO_2 в дымовом газе удельного расхода электроэнергии; затрат на вспомогательные реагенты; стоимости строительно-монтажных работ.

2. Утилизация углекислого газа на металлических наполнителях с генерацией экологически чистых энергоносителей, включающая следующие затраты: на оборудование; строительно-монтажные работы; на приобретение наполнителя, воды, реагентов для очистки воды и выделения газов; на электроэнергию; на утилизацию образующихся твердых отходов – карбоната железа и отработанного наполнителя.

В таблице 2.3 представлена оценка сводного материального баланса метода. Концентрация образующихся углеводородов относительно низкая (~1%

и менее), поэтому за основные реакции, протекающие в процессе, приняты реакции образования водорода:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad (1)$$

$$Fe + H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3\downarrow + H_2\uparrow \quad (12)$$

Таблица 2.3 – Материальный баланс процесса утилизации углекислого газа

Приход		Расход	
Компонент	Масса, т	Компонент	Масса, т
CO_2	1	Карбонат железа	2,637
Вода	0,409	Водород	0,045
Железный наполнитель	1,273		
Сумма	2,682	Сумма	2,682

На основе таблицы 2.3 и анализа себестоимости отдельных этапов по литературным данным, представленного в таблице 2.4, был проведен расчет оценочной себестоимости потенциальной технологии (по состоянию на 2022 г.). Результаты представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.4 – Стоимость CO_2 из различных источников (без учета затрат на транспортировку) [117]

Источник CO_2	Концентрация CO_2, %	Стоимость, \$/тонну CO_2	
		На 2022 год	В 2050 году (прогноз)
ТЭЦ (уголь)	12-14	43-97	46-55
ТЭЦ (уголь, кислородно-топливное горение)	Близко к 100	52-75	52
ТЭЦ (природный газ)	3-5	80-89	43
Синтез аммиака	Близко к 100	20-25	24

Таблица 2.5 – Расчет себестоимости потенциальной технологии утилизации CO_2

Этап		Стоимость, руб./тCO_2	Примечание
Улавливание CO_2		3740	По среднему курсу доллара в 2022 году ≈75,8 руб./$
Процесс химической утилизации CO_2 на металлических наполнителях	Стоимость воды	17,64	Рассчитан исходя из материального баланса для реакций на 1 т CO_2 $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$ (1) $Fe + H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3\downarrow + H_2\uparrow$(12)
	Стоимость стальной стружки	19050	
Выделение водорода		3411	По среднему курсу доллара в 2022 году ≈75,8 руб./$
Продажа полученного водорода		-17055	
Транспортировка CO_2 к источнику получения металлических отходов (стружка/дробь)		568,5	Трубопроводный транспорт на 50 км
Утилизация карбоната железа		34281	Захоронение твердых отходов 4 класса опасности – малоопасные вещества
Общая себестоимость		61068,14	

Поскольку рассматриваемый процесс утилизации не требует нагрева, создания электрического тока или иных существенных затрат энергии, в последующих расчетах принято, что другие статьи эксплуатационных затрат не являются существенными. В целом «затратная» (без учета выручки от реализации полезных продуктов) себестоимость процесса утилизации 1 тонны углекислого газа будет складываться из затрат на улавливание и транспортировку CO_2, на процесс химической утилизации углекислого газа, а также на утилизацию карбоната железа и выделение водорода из генерируемого газа. Приведенная себестоимость не включает капитальные затраты на установку по химической утилизации, но учитывает осредненный вклад капитальных затрат в процессах улавливания и транспортировки CO_2, выделения водорода и утилизации карбоната железа.

В качестве мер для снижения себестоимости утилизации 1 тонны углекислого газа для потенциальной технологии предлагается реализация карбоната железа, образующегося в результате процесса, что может позволить

снизить затраты не только за счет экономии на его утилизации, но и за счет получения прибыли при его продаже как сырья для получения других продуктов.

Перспективным направлением использования карбоната железа применительно к потенциальной технологии утилизации CO_2 может служить применение сидеритового порошка для получения утяжелителей бурового раствора. В частности, эффективность применения утяжелителя бурового раствора на основе сидерита исследовалась в статье [118]. При оценке снижения себестоимости учитывалась цена 2100 руб/т сидеритового утяжелителя [119]. Полученные варианты снижения себестоимости, учитывающие различные объемы реализации карбоната железа, а также укрупненная технико-экономическая оценка (ТЭО), опирающиеся на сводный материальный баланс (таблица 2.3), представлены в таблице 2.6.

В расчетах использованы данные из внешних источников по себестоимости улавливания и транспортировки CO_2, выделения водорода и утилизации карбоната железа с учетом средних капитальных затрат (таблицы 2.4, 2.5). Для этапа химической утилизации углекислого газа применены ориентировочные значения капитальных вложений на основе промышленного проекта по получению метанола из диоксида углерода [120]. Удельный размер капитальных вложений в установку утилизации составил порядка 32 000 руб/т CO_2. Общая себестоимость технологии и укрупненная технико-экономическая оценка, включая расчет чистого дисконтированного дохода на 10 лет при ставке 10%, представлены в таблице 2.6.

По результатам расчетов все три варианта реализации технологии убыточны, что характерно для большинства существующих технологий утилизации CO_2. В международной практике подобные проекты получают государственную поддержку (налоговые льготы, квоты на выбросы и иные стимулы), что позволяет реализовывать их без экономических потерь и даже получать прибыль в долгосрочной перспективе [121, 122].

Таблица 2.6 – Результаты расчета ЧДД для трех вариантов потенциальной технологии утилизации CO_2

Параметр	Базовый вариант	Вариант 1	Вариант 2
Капитальные вложения в установку химической утилизации, руб/т CO_2	32000	32000	32000
Себестоимость, руб/т CO_2 в т.ч.	61086,14	43927,64	26787,14
- улавливание CO_2	3740,00	3740,00	3740,00
- транспортировка CO_2	568,5	568,5	568,5
- закупка наполнителя	19050,00	19050,00	19050,00
- закупка воды	17,64	17,64	17,64
- выделение водорода	3411,00	3411,00	3411,00
- утилизация карбоната железа	34281,00	17140,50	0
Стоимость реализуемого водорода, руб/т CO_2	17055	17055	17055
Масса карбоната железа на продажу, т/т CO_2	0	1,32	2,64
Стоимость 1 тонны сидерита, руб.	2100	2100	2100
Выручка от продажи сидерита, руб./тCO_2	0	17140,5	34281
Ставка дисконтирования, %	10		
ЧДД за 10 лет, руб.	-329485,86	-194541,95	-59598,04

В структуре затрат базового варианта основная доля приходится на утилизацию образующегося карбоната железа. Варианты 1 и 2 демонстрируют более благоприятные экономические показатели. Значительная часть затрат также связана с покупкой наполнителя, выбранного как относительно дешевый и доступный материал (стальная стружка). Возможные пути снижения затрат включают:

1. Использование более дешевых или эффективных металлосодержащих материалов с меньшим удельным расходом на 1 т CO_2;
2. Выбор материалов, образующих меньше побочных продуктов или побочные продукты которых могут быть использованы в других отраслях;
3. Использование материалов, обеспечивающих более высокий выход водорода в газовой смеси.

Сравнение полученных оценок с известными технологиями химической утилизации представлено на рисунке 14. Основа рисунка взята из работы Hepburn и др. [123].

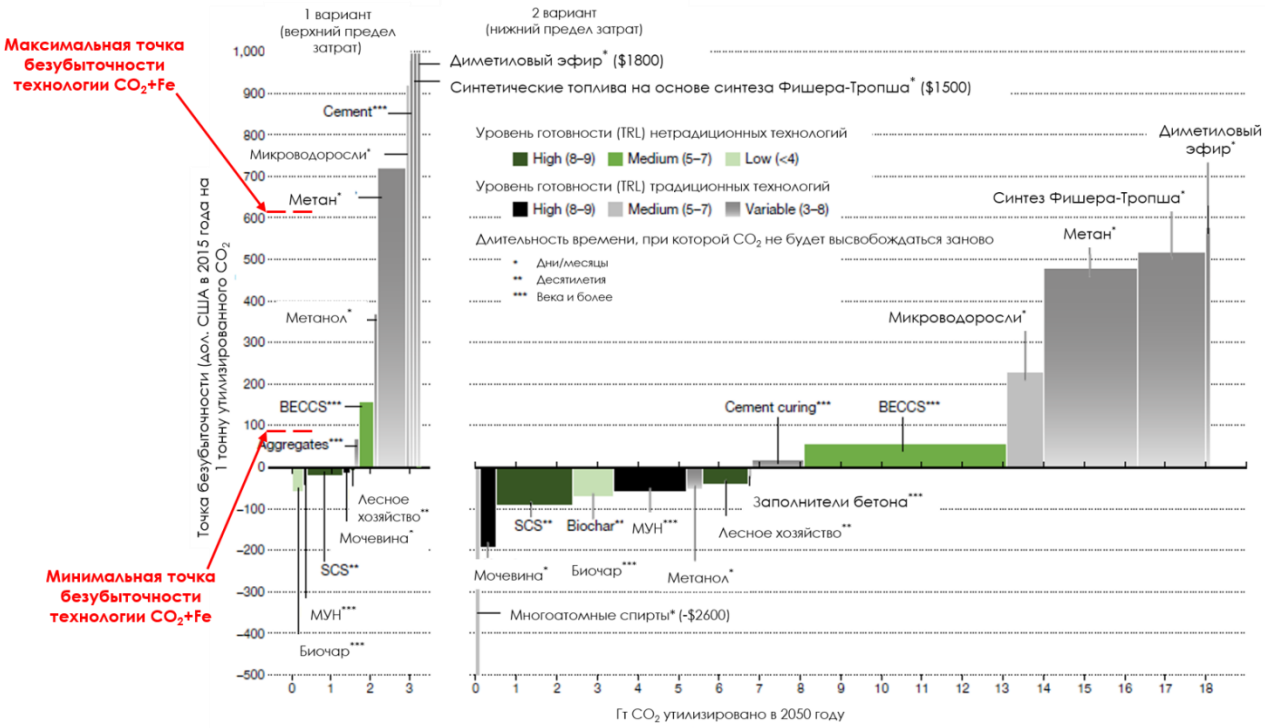


Рисунок 14 – Расчетный потенциал утилизации CO_2 и точки безубыточности для различных технологий в сопоставлении с рассматриваемой потенциальной технологией [123]

На диаграммах представлено сопоставление расчетных точек безубыточности (по вертикальной оси) в долларах США на 2015 год при использовании 1 тонны углекислого газа для 10 различных технологий химической утилизации CO_2. Данные представлены для двух вариантов расчета: с учетом максимально возможной и минимально возможной точки безубыточности. Отрицательные значения указывают на то, что данная технология является прибыльной без применения каких-либо стимулирующих мероприятий со стороны государства (например, субсидий на утилизацию CO_2). Цвета на диаграмме отражают уровень готовности (TRL) технологий, которые также значительно различаются. По горизонтальной оси показан прогнозный

потенциальный объем утилизации CO_2 на 2050 г. при применении соответствующих технологий.

На рисунке 14 красным цветом также отмечены полученные значения точки безубыточности (себестоимости) для исследуемой потенциальной технологии утилизации углекислого газа с получением экологически чистых энергоносителей. Как видно, полученные оценки попадают в диапазон значений, характерных для известных технологий CCU.

2.3 Выводы по главе 2

В данной главе были представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на изучение процессов взаимодействия диоксида углерода в водной среде с металлосодержащими наполнителями. Такие исследования, с одной стороны, имеют ряд схожих особенностей с изучением взаимодействий в системах «CO_2-горная порода-вода», которые рассматриваются в дальнейших главах диссертации. С другой стороны, их результаты позволили выполнить укрупненную технико-экономическую оценку потенциальной технологии утилизации CO_2 с получением экологически чистых энергоносителей.

Исследования данной главы являлись развитием ранее выполненных в ИПНГ РАН экспериментов по изучению взаимодействия карбонизированной воды с металлическими наполнителями (стальная стружка, дробь). В ходе исследований были подтверждены результаты, полученные ранее Климовым Д.С. и др. о генерации водорода при взаимодействии карбонизированной воды с металлическими наполнителями с параллельной утилизацией углекислого газа. Эксперименты, выполненные Климовым Д.С. и др., позволяли зафиксировать только изменения в составе газовой фазы. Методика экспериментов, описанная в разделе 2.1 данной главы, позволила оценить количественный баланс процесса по компонентам. Изучено влияние различных факторов на степень утилизации углекислого газа и выход водорода: начального давления насыщения воды углекислым газом, температуры процесса, состава и структуры наполнителя, времени выдержки, объема реактора. В

результате варьирования этих параметров были достигнуты степень утилизации углекислого газа 86,6% и содержание водорода в газовой фазе 83,48%. По итогам выполненных экспериментов сформулированы следующие выводы:

1) Рост давления в реакторе связан не только с образованием водорода и углеводородов в процессе химической реакции, но также и с растворимостью газов. При увеличении температуры в помещении давление в реакторе растет интенсивней, так как происходит выделение растворенного газа из воды. И наоборот, при снижении температуры давление растет менее интенсивно за счет дополнительного растворения газов в воде. Кроме того, при росте температуры увеличивается скорость реакций, что также влияет на выход продуктов, а значит и на рост давления.

2) Наибольший выход водорода и углеводородов наблюдается в экспериментах с наполнителями из стали. Если сравнивать выход продуктов в экспериментах со стальной дробью и стальной стружкой, выход водорода выше в экспериментах со стружкой, а выход углеводородов – в экспериментах с дробью.

Результаты анализа изменения pH между исходной карбонизированной и прореагировавшей водой указывают на то, что в реакционной системе не только снижается количество растворенного CO_2, но и водная среда из кислотной становится практически нейтральной, следовательно, менее агрессивной.

Качественные анализы воды для экспериментов со стальными наполнителями указывают на то, что в качестве продуктов реакций в воде присутствуют ионы железа (II) Fe^{2+}, (III) Fe^{3+}, а также же карбонат-ионы CO_3^{2-}.

Определение точки безубыточности (себестоимости с учетом дохода от реализации полезных продуктов) утилизации одной тонны CO_2 является одним из способов оценки экономики утилизации. Для технико-экономической оценки потенциальной технологии утилизации CO_2 с генерацией экологически чистых энергоносителей была рассчитана возможная выручка от реализации полезных продуктов и удельные экономические показатели за 10 лет по трем вариантам, различающимся объемами утилизации или реализации образующегося

карбоната железа. Для сравнения с существующими технологиями была рассчитана минимальная и максимальная точки безубыточности по рассматриваемому методу в расчете на 1 т утилизируемого CO_2 по среднему курсу доллара на начало февраля 2022 г. Максимальная точка безубыточности за 10 лет (базовый вариант) составила \$622,86/т CO_2, минимальная (вариант 2) – \$96,08/т CO_2. Как показано на рисунке 14, на момент выполненных расчетов потенциальная технология оценивается как затратная, но показатели точки безубыточности сопоставимы с другими известными технологиями и могут быть привлекательными при применении стимулирующих мероприятий со стороны государства или при повышении штрафов за выбросы CO_2.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ «CO_2-ГОРНАЯ ПОРОДА-ПЛАСТОВАЯ ВОДА»

Геохимические процессы играют существенную роль при реализации технологий, связанных с закачкой диоксида углерода в пласт для подземного захоронения или повышения нефтеотдачи. В данной главе представлены методика и результаты серии экспериментов по исследованию геохимических процессов при взаимодействии диоксида углерода с пластовой водой и породой ряда характерных для Урало-Поволжья горизонтов.

Задачами данной серии экспериментов были разработка и апробация методики экспериментального исследования геохимических процессов при взаимодействии пластовой воды с растворенным в ней диоксидом углерода с породой пласта при пластовых условиях исследуемого объекта. А также выявление и анализ основных геохимических эффектов, ожидаемых при реализации закачки CO_2 в рассматриваемые горизонты Урало-Поволжья для подземного захоронения и повышения нефтеотдачи.

3.1 Методика экспериментальных исследований взаимодействия карбонизированной воды с дробленой породой и с консолидированными образами

3.1.1 Общие сведения о методике экспериментальных исследований

Экспериментальные исследования проводились на образцах породы 4 горизонтов, характерных для Урало-Поволжья. Помимо коллекторов были исследованы также образцы псевдопокрышки и покрышки.

В таблице 3.1 представлена характеристика дробленого кернового материала, исследованного в первой серии экспериментов. В таблице 3.2 – характеристика кернового материала, исследованного во второй серии экспериментов с дробленым керном, а также в экспериментах на составных моделях из консолидированных образцов керна.

Дробленые образцы для экспериментов готовились путем дробления полноразмерных кернов, отобранных из соответствующих горизонтов скважин

исследуемого объекта. Экстракция или промывка дробленых образцов перед проведением экспериментов не осуществлялась.

Консолидированные образцы были выпилены в виде цилиндров размером 3×4 см из полноразмерных кернов и подвергались подготовке в соответствии с ГОСТ 26450.0–85 «Породы горные. Общие требования к отбору и подготовке проб для определения коллекторских свойств».

В таблице 3.3 приведены пластовые условия и оценочное давление насыщения карбонизированной пластовой воды для исследованных горизонтов.

Таблица 3.1 – Характеристика дробленого кернового материала, использованного в первой серии экспериментов

№ эксп.	**Вид кернового материала**	**Горизонт**	**Литология, насыщение**
1, 7	Дробленая порода из водонасыщенного интервала	Тульско-бобриковский горизонт	Песчаник светло серый, мелкозернистый (без углистых и иных включений), слабосцементированный, с включениями органогенных образований, пиритизированный.
2	Дробленная порода из нефтенасыщенного интервала		Сцементированный песчаник. Алевролиты серые, известковистые, сцементированные, с включениями органогенных образований, пиритизированные, нефтенасыщенные.
3	Дробленая порода из водонасыщенного интервала		Песчаник углистый слабосцементированный. Светло-серый, мелкозернистый, с многочисленными включениями органогенных образований, пиритизированный.
4	Дробленая порода из неприточного интервала, граничащего с продуктивным интервалом по его верхней границе – рассматривается в качестве "псевдопокрышки"		Низкопроницаемые алевролиты вышележащего пласта без следов углеводородов. Темно-серые аргиллиты с включениями светло-серого алевролитового материала, пиритизированные.
5	Дробленая порода из водонасыщенного интервала	Турнейский ярус	Карбонатный керн из водонасыщенного интервала
6	Дробленная порода из нефтенасыщенного интервала		Карбонатный керн из нефтенасыщенного интервала

Таблица 3.2 – Характеристика кернового материала, исследованного во второй серии экспериментов

№ эксп.	Вид кернового материала	Горизонт	Литология, насыщение
8,12	Дробленая порода/ консолидированные образцы из водонасыщенного интервала	Кыновский	Песчаник серый, разнозернистый до мелко-среднезернистого, неравномерно глинистый, без видимых признаков нефтенасыщения. Отмечается неравномерное распределение обугленного растительного детрита и глинистого материала зеленого цвета в породе слоя
9	Дробленная порода из водонасыщенного интервала		Песчаник светло-серый, мелкозернистый, алевритистый, пиритизированный, неравномерно глинистый, крепкий, плотный, без видимых признаков нефтенасыщения
10,13	Дробленая порода/ консолидированные образцы из водонасыщенного интервала	Пашийский	Песчаник серый, разнозернистый до среднезернистого, алевритистый, пористый, неравномерно глинистый, крепкий, пиритизированный, трещиноватый, неоднородный из-за включений глинистого материала зеленоватого цвета и пирита правильной формы. Присутствуют тонко-волнистые слои обугленного растительного детрита черного цвета. Видимые признаки нефтенасыщения отсутствуют
11	Дробленая порода из неприточного интервала - покрышка	Кыновский	Глина зеленая, алевритистая, с единичными включениями тонких слойков известковистого материала серого цвета без видимых признаков нефтенасыщения

Таблица 3.3 – Пластовые условия и оценочное давление насыщения пластовой карбонизированной воды в экспериментах

Горизонт	$P_{пл}$, бар	$t_{пл}$, °С	$P_{нас.}$, бар
Тульско-бобриковский	100	24-25°С	55
Турнейский ярус	100	24-25°С	55
Кыновский	130	35-40°С	126,92
Пашийский	130	35-40°С	126,92

Ключевым оборудованием для проведения экспериментов с дробленым керном является установка «Катакон», схема которой была представлена ранее в разделе 2.1. На рисунке 15 представлена обвязка установки для проведения экспериментов с дроблеными образцами керна.

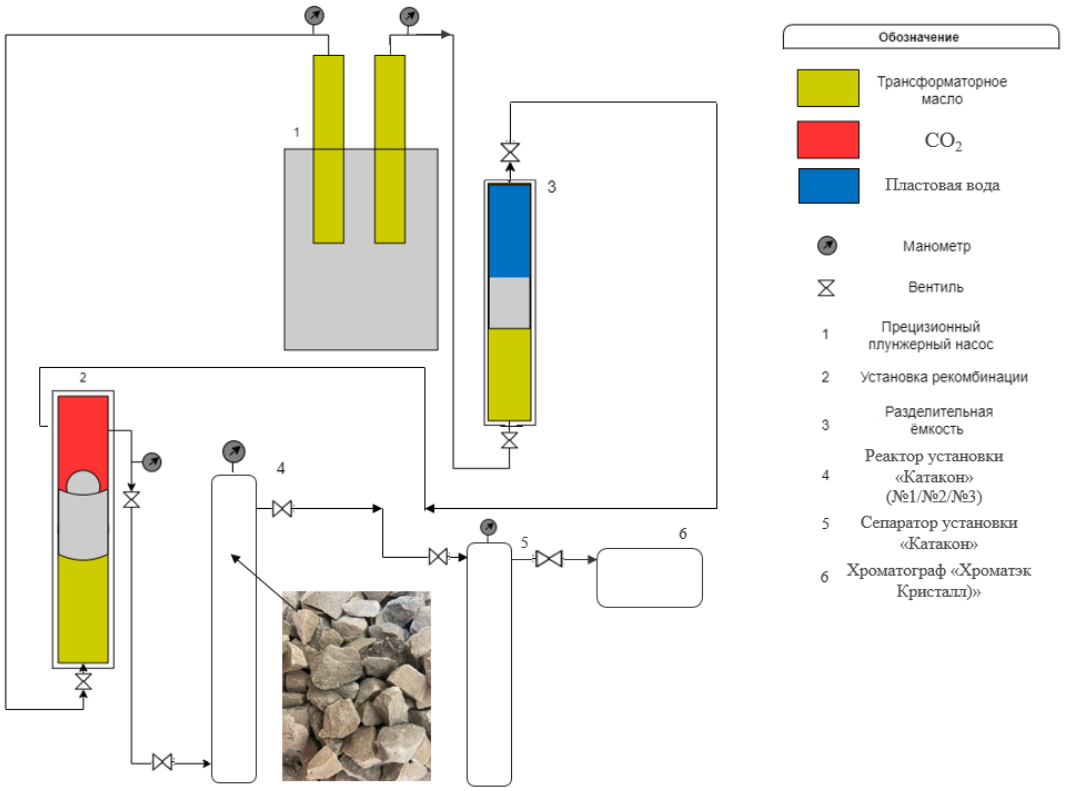


Рисунок 15 – Схема обвязки установки «Катакон» для проведения экспериментов с дроблеными образцами керна

Для подготовки и перекачки пластовой воды после насыщения диоксидом углерода использовались ячейка рекомбинации проб AMR-1000.2 (2), разделительная емкость КТ-РЕ (3) и плунжерный насос AMR-AMP 200 (1). В каждом эксперименте проводился анализ состава газа и пластовой воды до эксперимента, после насыщения пластовой воды углекислым газом и после взаимодействия с породой. Анализ состава газов проводился на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000». Анализы воды выполнялись в сертифицированной лаборатории по стандартным методикам (см. раздел 3.1.2).

В экспериментах также проводился рентгенографический анализ минерального состава образцов керна до и после взаимодействия с карбонизированной водой. В условиях проведенных экспериментов анализ одних и тех же образцов (кусочков) дробленого керна до и после эксперимента был невозможен. Но сопоставляемые образцы выбирались характерными для данного интервала и по возможности близкими по внешним признакам.

Для подготовки карбонизированной воды в ячейку рекомбинации (2) подавался необходимый объем углекислого газа. Далее в установку рекомбинации с помощью разделительной емкости (3) и плунжерного насоса (1) подавалась пластовая вода для получения карбонизированной воды при пластовых условиях. Соотношение CO_2 и пластовой воды рассчитывалось таким образом, чтобы при заданных пластовых условиях, обеспечивалось полное растворение углекислого газа и образование равновесной жидкой фазы. Карбонизированная вода в ячейке рекомбинации выдерживалась от 1 до 2 суток при пластовых условиях с перемешиванием для достижения полного растворения CO_2 в пластовой воде.

Далее карбонизированная вода с помощью плунжерного насоса (1) (рисунок 15) перекачивалась в один из реакторов установки «Катакон», который предварительно был заполнен дробленым керновым материалом. После заполнения реактора дробленой породой и до перекачки карбонизированной воды осуществлялась продувка и опрессовка реактора инертным газом (гелием) с последующим вакуумированием. В процессе перекачки воды в реактор давление на линиях и в ячейке рекомбинации поддерживалось таким образом, чтобы не допустить падения давления ниже давления насыщения карбонизированной воды. После перекачки воды в реактор осуществлялась постепенная дегазация остатков воды в ячейке рекомбинации путем постепенного снижения давления в рабочей камере до атмосферного. Отбиралась проба дегазированной воды для анализа, выделившаяся газовая фаза подавалась для анализа на хроматограф.

После перекачивания карбонизированной воды в реактор с дробленым керном система выдерживалась при пластовых условиях от 2 до 4 недель (выдержка варьируется в разных экспериментах, продолжительность выдержки от 15 до 31 дня). После осуществления выдержки открывался выход реактора на сепаратор, и система приводилась к атмосферным условиям. При этом выделившаяся газовая фаза стравливалась в сепаратор, а дегазированная вода

отбиралась с нижней части реактора. Оценивались объемы воды и газовой фазы, определялся их состав.

Эксперименты на составных моделях (керновых колонках) из консолидированных стандартных керновых образцов проводились в кернодержателе и включали в себя несколько этапов.

На подготовительном этапе осуществлялась подготовка образцов (промывка, сушка, пришлифовка) и определение стандартных ФЕС (открытая пористость, абсолютная проницаемость по газу), после чего они насыщались пластовой водой при вакуумировании. Из полностью насыщенных пластовой водой образцов формировалась керновая колонка с размещением образцов в направлении уменьшения их проницаемости. Керновая колонка помещалась в манжету кернодержателя. В кернодержателе в течение всех этапов эксперимента (если не оговорено иное) поддерживались пластовое давление и температура. Также создавалось и поддерживалось давление обжима.

На рисунке 16 представлена схема процесса замещения пластовой воды из керновой колонки на карбонизированную пластовую воду для дальнейшей выдержки. Карбонизированная вода подготавливалась в ячейке рекомбинации аналогично описанной ранее процедуре для экспериментов с дробленым керном (при пластовых условиях исследуемого объекта).

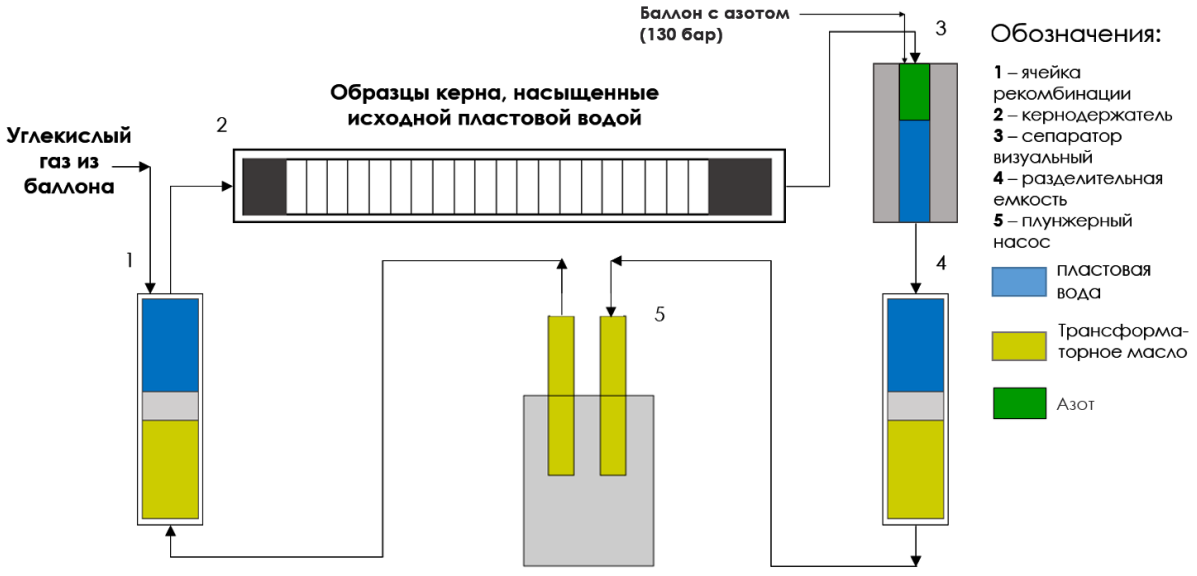


Рисунок 16 – Схема проведения этапа замещения исходной пластовой воды карбонизированной пластовой водой

Исходная пластовая вода в порах керна замещалась подготовленной в ячейке рекомбинации карбонизированной водой. Поддержание давления и расхода закачки карбонизированной пластовой воды в кернодержатель осуществлялось с помощью плунжерного насоса. На этом и дальнейших этапах (если не оговорено иное) в кернодержателе поддерживалась температура 35°С и давление флюида 130 бар, давление обжима ~270 бар, что близко к характерным пластовым условиям для кыновского и пашийского горизонтов. На этапах, предполагающих фильтрацию флюидов через кернодержатель, также осуществлялся подогрев подающих линий от ячейки рекомбинации к кернодержателю до такой же температуры.

Вытесняемая из пор пластовая вода накапливалась в визуальном сепараторе. На этом шаге, после прокачки ~3,5 поровых объемов карбонизированной воды и стабилизации процесса, проводилась оценка начальной проницаемости керновой модели по карбонизированной воде. Оценка проницаемости проводилась путем последовательной прокачки карбонизированной воды через керновую модель при различных расходах (2,5; 5; 10; 20 мл/мин и в обратном порядке) с измерением перепада давления. По полученным данным строились индикаторные линии, по которым проверялось наличие линейной связи и оценивался коэффициент пропорциональности между расходом и перепадом давления. В общей сложности на этапе оценки проницаемости осуществлялась прокачка через керновую модель ~0,85 поровых объемов карбонизированной воды.

Для исключения влияния изменений вязкости карбонизированной воды на результаты оценки проницаемости керновой модели проводилась контрольная проверка стабильности вязкости на каждом этапе оценки проницаемости. Оценка стабильности вязкости карбонизированной воды проводилась с помощью самодельного аналога капиллярного вискозиметра, представляющего собой длинную трубку (25 м, диаметр 1/8 дюйма) без пористой среды. На концах трубки устанавливались эталонные датчики давления МИДА-ДИ-15Э с точностью ± 0,1% или 0,05%. Карбонизированная вода прокачивалась через

трубку на различных скоростях и фиксировался перепад давления, строились индикаторные линии для контроля стабильности вязкости.

После насыщения керновой модели карбонизированной водой вход кернодержателя перекрывался и осуществлялась выдержка образцов керна с насыщенной пластовой водой при давлении 130 бар и температуре 35°С. Для гарантии поддержания давления в кернодержателе на уровне 130 бар в период выдержки сохранялась связь его выхода с сепаратором, заполненным карбонизированной водой при том же давлении с газовой «шапкой», имеющей связь с баллоном газа с тем же давлением.

Через ~12-14 дней проводилось вытеснение карбонизированной воды жидким (сверхкритическим) CO_2 в количестве 3,3-3,5 поровых объемов при поддержании давления и температуры. Данная операция проводилась для полного вытеснения в сепаратор подвижной карбонизированной пластовой воды после выдержки и ее отбора на анализ состава. Сепаратор предварительно полностью заполнялся диоксидом углерода. На рисунке 17 представлена схема проведения этапа вытеснения карбонизированной воды жидким (сверхкритическим) CO_2.

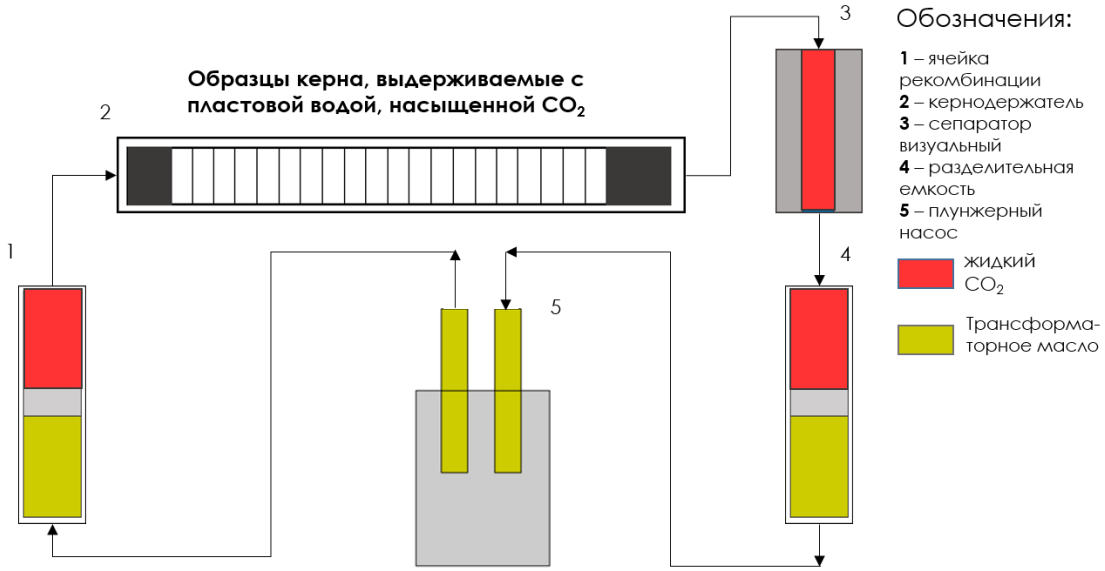


Рисунок 17 – Схема проведения этапа вытеснения карбонизированной пластовой воды жидким CO_2

Вытеснение карбонизированной воды жидким (сверхкритическим) диоксидом углерода объясняется необходимостью оценки изменения состава карбонизированной воды после выдержки. Использование новой порции пластовой воды для вытеснения исказило бы оценки концентрации ионов и не позволило точно оценить объём вытесненной воды. Однако стоит отметить, что использование CO_2 на этом этапе может приводить к изменению содержания гидрокарбонатов в вытесненной воде за счет взаимодействия флюидов.

После вытеснения карбонизированной воды давление в кернодержателе постепенно снижалось (до ~20-40 бар) для перевода CO_2 в газовую фазу. Одновременно снижалось давление обжима для исключения повреждений керна и манжеты. Далее в кернодержатель закачивалась свежая порция пластовой воды путем прокачки 1,15-1,2 поровых объема и давление увеличивалось до 130 бар (с параллельным восстановлением прежнего давления обжима) для полного растворения CO_2. Затем подготавливалась новая порция карбонизированной воды и повторно осуществлялось вытеснение пластовой воды из кернодержателя. Таким образом, осуществлялась такая процедура замещения CO_2 свежей карбонизированной водой, чтобы гарантировать отсутствие в керне остаточной фазы CO_2, которая могла бы повлиять на измерение проницаемости.

После полного замещения пластовой воды на свежую карбонизированную воду проводилась оценка изменения проницаемости керновой модели после первого этапа выдержки (~12-14 дней), а также контрольная оценка стабильности вязкости карбонизированной воды. Далее кернодержатель снова перекрывался для второго этапа выдержки (~12-14 дней). После второго этапа выдержки повторно проводились аналогичные процедуры: вытеснение воды жидким (сверхкритическим) CO_2, снижение давления в кернодержателе, вытеснение CO_2 свежей пластовой водой, замещение пластовой воды карбонизированной водой, оценка изменения проницаемости керновой модели после второго этапа выдержки с контрольной оценкой стабильности вязкости карбонизированной воды.

На каждом этапе проводился анализ пластовой воды: после отбора на скважине, после насыщения CO_2 (проба отбиралась из установки рекомбинации), после выдержки в кернодержателе (проба отбиралась из сепаратора после вытеснения воды из керна диоксидом углерода).

3.1.2 Методики определения содержания ионов в воде

Определение концентрации ионов в воде на разных этапах проведенных экспериментов является ключевым инструментом, который в совокупности с результатами рентгенографического анализа минерального состава породы, теоретическим анализом полученных данных и геохимическим моделированием позволяет делать выводы о процессах, протекающих в исследуемых системах.

В экспериментах проводился анализ воды для определения следующих показателей: концентрация гидрокарбонатов HCO_3^-, сульфатов SO_4^{2-}, хлоридов Cl^-, кальция Ca^{2+}, магния Mg^{2+}, суммарное содержание ионов калия и натрия K^++Na^+, общее железо (суммарная концентрация двухвалентного Fe^{2+} и трехвалентного железа Fe^{3+}), водородный показатель pH, общая минерализация.

В таблице 3.4 приведены методики определения перечисленных показателей, диапазоны измерений и соответствующие показатели погрешности методов, за исключением показателей, определяемых расчетным путем [124-130].

Таблица 3.4 – Методики анализа воды и соответствующие показатели относительной погрешности для разных диапазонов измерений

Показатель	Методика	Диапазон измерений	Относительная погрешность измерений при вероятности P=0,95 +/- δ, %
1	2	3	4
HCO_3^-	ПНД Ф 14.1:2:3:4.245-2007	Свыше 1 до 10 вкл., мг-экв/дм^3	19
SO_4^{2-}	ПНД Ф 14.1:2.159-2000	От 10 до 50 вкл., мг/дм^3	20
		Свыше 50 до 1000 вкл., мг/дм^3	15

Продолжение таблицы 3.4

1	2	3	4
Cl^-	ПНД Ф 14.1:2:3:4.111-97	Свыше 1000 до 25000 вкл., мг/дм^3	13
Ca^{2+}	ГОСТ 26499.1-85	не регламентируется	
Mg^{2+}	ГОСТ 26499.1-85	не регламентируется	
K^++Na^+	расчет	-	-
Железо общее	ПНД Ф 14.1:2:4.50-96	От 0,05 до 0,5 вкл., мг/дм^3	24
		Свыше 0,5 до 5 вкл., мг/дм^3	15
		Свыше 5 до 10 вкл., мг/дм^3	10
Железо общее	АЭС-ИСП	Свыше 0,1 до 5,0 вкл., мг/дм^3	12
		Свыше 5,0 до 10,0 вкл., мг/дм^3	6
pH	ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97	От 1 до 14 вкл.	0,2
Общая минерализация	расчет	-	-

При интерпретации результатов анализов воды, полученных в ходе экспериментов, учитывались методические погрешности применяемых методик, приведенных в таблице 3.4. Следует отметить, что диапазоны измерений, указанные в таблице, не во всех случаях непосредственно соответствуют фактическим концентрациям анализируемых ионов в исследуемых водах. При превышении рабочих диапазонов методик анализ проводился с использованием предварительного разбавления проб.

При сравнении состава пластовой воды до и после ее насыщения CO_2, а также после выдержки с породой, анализировалось, могут ли наблюдаемые изменения концентраций быть обусловлены исключительно погрешностью измерений, либо выходят за ее пределы, а значит, связаны с геохимическими процессами. Для разграничения эффектов, связанных с погрешностью анализов, и изменений, обусловленных геохимическими процессами, результаты анализа воды сопоставлялись между отдельными этапами экспериментов (исходная пластовая вода, вода после насыщения CO_2, вода после выдержки с керном), а

также анализировались в совокупности с данными анализа минерального состава породы и результатами геохимического моделирования.

Определение содержания общего железа для экспериментов №№1-5 (табл. 3.1) проводилось по методике измерения массовой концентрации общего железа фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой ПНД Ф 14.1:2:4.50-96. Для экспериментов №№6, 7 (табл. 3.1) и №№8-12 (табл. 3.2) содержание общего железа устанавливалось методом атомно-эмиссионной спектроскопии в индуктивно связанной плазме (таблица 3.4, АЭС-ИСП) в связи с его более высокой точностью.

Анализ содержания ионов кальция и магния в воде проводился согласно ГОСТ 26499.1-85, в котором относительные погрешности не регламентированы. Достоверность результатов оценивалась по воспроизводимости повторных измерений. Выводы относительно протекающих геохимических процессов с участием кальция и магния сформулированы, опираясь на согласованное изменение по гидрокарбонатам, а также на изменение минерального состава породы после эксперимента и результаты геохимического моделирования.

Необходимо отметить, что повторные измерения концентраций ионов проводились для всех выполненных анализов. В случаях, когда наблюдаемые изменения концентраций вызывали неоднозначную интерпретацию, проводились дополнительные повторные измерения (более трех). В качестве рабочих значений использовались усредненные результаты.

3.2 Контроль параметров карбонизированной воды и баланса CO_2

В проведенных экспериментах дополнительно осуществлялся контроль баланса CO_2 и сопутствующих компонентов смесей. В текущем разделе на примере одной пары параллельных экспериментов в реакторах с дробленым керном подробно описан подход к контролю баланса CO_2, начиная с этапа подготовки смеси пластовой воды, насыщенной углекислым газом, и заканчивая измерениями количества продуктов дегазации пластовой воды в реакторах после длительного контакта с дробленной породой. В данном случае пластовая

температура составляла около 25ºС, поэтому все измерения проводились при комнатных условиях и температурные поправки можно было не учитывать.

Цикл исследований содержит следующие шаги:

1) Подготовка смеси пластовой воды и CO_2 в ячейке рекомбинации;

2) Загрузка реактора/реакторов дробленой породой и карбонизированной водой;

3) Дегазация остатка пластовой воды в колбе рекомбинации как этап исследования взаимодействия пластовой воды и CO_2 без контакта с дробленой породой;

4) Дегазация пластовой воды реакторов после длительного взаимодействия с дробленой породой.

Перед началом серии экспериментов с образцами керна для уточнения давления насыщения и газосодержания воды после выпуска свободной фазы CO_2 проводилось исследование карбонизированной пластовой воды в ячейке рекомбинации. В результате поэтапного увеличения объема смеси и достижения равновесного состояния была получена PV-диаграмма, представленная на рисунке 18. Численные значения результатов измерений представлены в таблице 3.5.

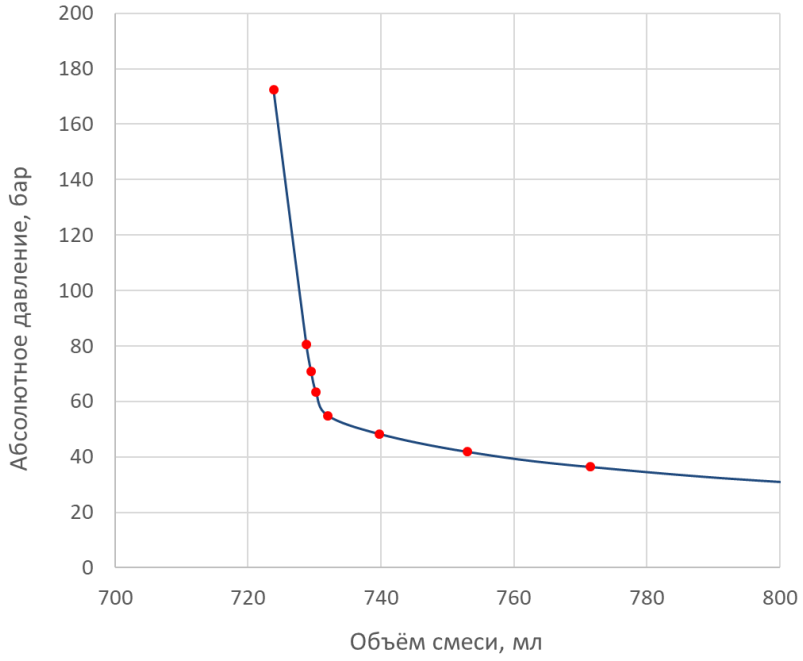


Рисунок 18 – PV-диаграмма смеси пластовой воды и CO_2

Таблица 3.5 – Результаты исследования PV-диаграммы

№ шага дегазации	Давление, бар	Объем смеси, мл
0	172,6	723,8
1	80,65	728,8
2	70,73	729,5
3	63,46	730,2
4	54,89	732,0
5	48,21	739,8
6	41,81	753,0
7	36,35	771,5
8	29,74	809,6
9	21,1	907,2
10	13,6	1105,0
11	8,35	1503,6
12	5,96	1902,9

По характерному излому на рисунке 18 определено давление насыщение карбонизированной воды – около 55 бар (при газосодержании 12 $м^3/м^3$). С учетом полученных результатов построена зависимость газосодержания пластовой воды от давления, представленная на рисунке 19.

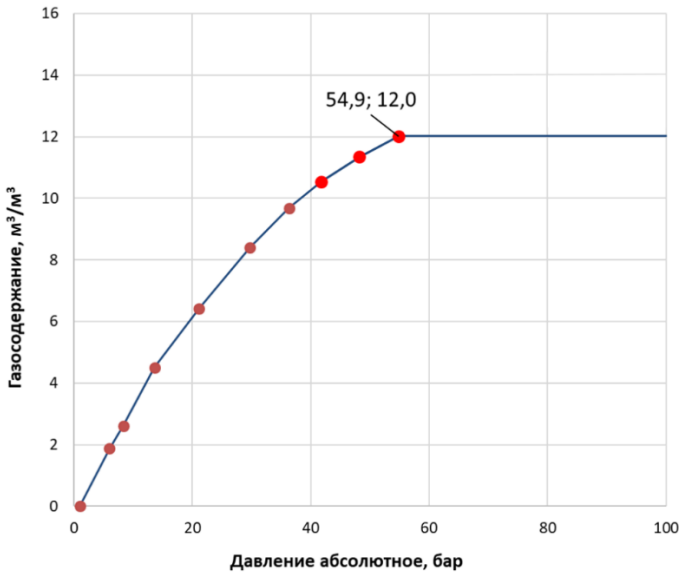


Рисунок 19 – Зависимость газосодержания пластовой воды исследуемого объекта от давления

Ниже описан метод контроля баланса/объема для рассматриваемой пары экспериментов (эксперименты №4 и №5 в дальнейшем описании) в качестве примера.

При подготовке смеси в ячейке рекомбинации требуемое количество CO_2 определялось исходя из заданного газосодержания 12 $м^3/м^3$ и объема пластовой воды 1,65 л:

$$V_г=12\times1,65=19,8 \text{ л} \quad (13)$$

Отбор CO_2 из баллона осуществлялся путем задания объема камеры ячейки рекомбинации 1,617 л и контроля давления 11,46 бар при текущей комнатной температуре (22,9°C). Объем отбираемого CO_2 определялся с учетом коэффициента сверхсжимаемости таким образом, чтобы обеспечить заданное газосодержание. Проверка корректности расчетов выполнялась путем изменения объема камеры и пересчета параметров смеси по закону Бойля-Мариотта, при этом расхождения между расчетным и фактическим объемом не превышали допустимых значений.

После подачи пластовой воды и растворения CO_2 объем смеси при равновесном давлении 115 бар составил 1,718 л, что позволило определить объемный коэффициент газированной воды:

$$b_в=1,718/1,65=1,041 \quad (14)$$

Насыщенная CO_2 пластовая вода подавалась в реакторы, заполненные дробленой породой. В реактор №1 объемом 0,580 л было закачано 0,425 л карбонизированной пластовой воды, что с учетом объемного коэффициента соответствует 0,408 л исходной пластовой воды. Объем CO_2, поступившего в реактор №1, составил:

$$V_{гр}=0,4078\times11,81=4,82 \text{ л} \quad (15)$$

В реактор №2 объёмом 0,958 л было подано 0,682 л карбонизированной пластовой воды, что соответствует 0,655 л исходной пластовой воды. Объем CO_2, поступившего в реактор №2, составил:

$$V_{гр}=0,655\times11,81=7,73 \text{ л} \quad (16)$$

После подачи карбонизированной воды в реакторы в ячейке рекомбинации оставалось 0,590 л карбонизированной пластовой воды, что соответствует 0,567 л исходной пластовой воды. Расчетный объем CO_2, остающийся в ячейке рекомбинации, составлял 6,695 л.

Для оценки фактического объема газа проводилась дегазация остатка воды путем увеличения объема камеры до 1,915 л. После выдержки и перемешивания абсолютное давление составило 4,29 бар. С учетом объема свободного газа и растворенного CO_2 суммарный объем газа в ячейке рекомбинации составил 6,571 л, что соответствует расхождению с расчетным значением около 2%.

При дегазации реактора №1 было получено 4,439 л газовой фазы, из которых 12% составлял гелий, использованный для продувки системы. За вычетом гелия и с учетом растворенного в воде CO_2 суммарный объем газа составил 4,15 л, что на 14% меньше расчетного объема CO_2, поступившего в реактор.

При дегазации реактора №2 было получено 6,266 л газовой смеси, из которых 14% приходилось на гелий. С учетом растворенного газа суммарный объем CO_2 составил 5,97 л, что на 23% меньше расчетного значения.

Аналогичная оценка баланса проводилась для каждого эксперимента и приведена в соответствующих таблицах в следующих разделах. Дисбаланс между оценкой начального и полученного объема газа до ~25% рассматривался как приемлемый и связанный, в том числе, с неполным извлечением воды и растворенного в ней газа из пор керна после выдержки в реакторе. В случае значительного дисбаланса причины анализировались отдельно.

3.3 Экспериментальное исследование взаимодействия карбонизированной воды с дробленым керном (первая серия экспериментов – отложения нижнего карбона)

3.3.1 Эксперимент №1 с дробленым песчаником из водонасыщенного интервала тульско-бобриковского горизонта

Эксперимент №1 проводился с песчаником из водонасыщенного интервала тульско-бобриковского горизонта (таблица 3.1). В таблицах 3.6-3.7 представлены входные и выходные параметры эксперимента №1.

Таблица 3.6 – Исходные данные по объемам газа для эксперимента №1

Параметр	Значение
Объем сжатого газа в ячейке рекомбинации $V_г$, л	1,322
Давление в ячейке рекомбинации после подачи CO_2 из баллона P_1, бар	11,47
Температура в ячейке рекомбинации T_1, °C	22,0
Объем пластовой воды, поданной в ячейку рекомбинации, л	1,190
Коэффициент сверхсжимаемости CO_2 z при P_1 и T_1	0,9381
Общий объем газа при атм. давлении, л	15,95
Газосодержание, $м^3/м^3$	13,41
Объем насыщенной воды, перекачанной в реактор №1 из ячейки рекомбинации, л	0,445
Объем дегазированной воды в реакторе №1, л	0,427
Расчетный объем CO_2 в реакторе, л	5,73
Объем газов с реактора при стравливании, л	4,71
Расчетный объем воды в ячейке рекомбинации (остаток), л	0,760
Измеренный объем воды в ячейке рекомбинации (остаток), л	0,748
Расчетный объем CO_2 в ячейке рекомбинации (остаток), л	10,19
Измеренный объем газов в ячейке рекомбинации (остаток), л	9,595

Таблица 3.7 – Входные и выходные параметры эксперимента №1

Параметр	**Значение**
Объем реактора, л	0,580
Масса керна в реакторе, кг	0,449
Тип керна	водонасыщенный песчаник
Давление в реакторе в начале эксперимента, бар	109,4
Давление в реакторе в конце эксперимента, бар	88,2
Продолжительность эксперимента, сут	31
Объем воды в реакторе (в газонасыщенном состоянии), л	0,445
Общий объем выделившейся газовой смеси, л	4,71

В таблице 3.8 представлены результаты анализа состава газовой фазы на трех этапах эксперимента №1 с песчаником из водонасыщенного интервала: состав газа в баллоне с углекислым газом, состав газа, полученного после обратной дегазации карбонизированной воды в ячейке рекомбинации, и состав газа, отобранного после выдержки породы и карбонизированной пластовой воды. По полученным данным видно, что состав газа на разных этапах эксперимента меняется незначительно, однако после этапа выдержки карбонизированной воды с породой отмечается появление небольшого количества водорода. В следующих разделах состав газовой фазы приводится только при появлении водорода после эксперимента. Наличие гелия объясняется его использованием для продувки реактора и линий перед экспериментом, а небольшого содержания азота и кислорода – незначительным подмешиванием воздуха на участке системы «сепаратор - хроматограф».

Таблица 3.8 – Состав газовой фазы в эксперименте №1

Компонент	Состав газа в баллоне, %	Состав газа, растворенного в пластовой воде, %	Состав газа на выходе из реактора, %
1	2	3	4
CO_2	99,60	99,43	93,26

Продолжение таблицы 3.8

1	2	3	4
N_2	0,32	0,53	1,47
O_2	0,08	0,11	0,25
He	-	-	4,64
H_2	-	0,01	0,37
CH_4	-	< 0,01	< 0,01
C_2H_6	-	< 0,01	< 0,01
C_3H_8	-	< 0,01	< 0,01
Бутаны	-	< 0,01	< 0,01
Σ	100,00	100,00	100,00

В таблице 3.9 представлены результаты анализа состава воды на каждом этапе эксперимента: после отбора на скважине, после насыщения CO_2 (проба отбирается из ячейки рекомбинации после обратной дегазации карбонизированной воды), после выдержки с керном (проба дегазированной воды из сепаратора). Анализы воды во всех случаях выполнялись при атмосферных условиях.

Таблица 3.9 – Состав воды в эксперименте №1

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^-, мг/дм^3	111	136	1175
SO_4^{2-}, мг/дм^3	712	794	731
Cl^-, мг/дм^3	172611	170141	163648
Ca^{2+}, мг/дм^3	15647	14036	15006
Mg^{2+}, мг/дм^3	4828	4499	4699
Na^++K^+, мг/дм^3	115960	115536	113121
Железо общее, мг/дм^3	4,83	17,59	31,95
pH при 20,2˚C	6,01	4,75	5,96
Минерализация, мг/дм^3	309870	305141	303370

В таблице 3.10 представлены результаты анализа минерального состава контрольных образцов керна до и после выдержки.

Согласно данным в таблице 3.9, после насыщения воды углекислым газом и после выдержки с керном происходит ожидаемое увеличение содержания в воде гидрокарбонат-ионов, небольшой рост содержания ионов кальция после выдержки. Совокупность указанных изменений свидетельствует о протекании процессов растворения карбонатного цемента, что согласуется с данными изменения минерального состава керна, приведенными в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Минеральный состав образцов керна до и после выдержки в эксперименте №1

Состав керна до эксперимента		Состав керна после эксперимента	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Галит	<1	Галит	2
Кальцит	1	Кальцит	<1
Каолинит	2	Каолинит	1
Мусковит	3	Пирит	<1
Кварц	93	Кварц	96

После выдержки воды с керном отмечается согласованное снижение концентрации ионов натрия, калия и хлорид-ионов, что указывает на выпадение хлоридов, что согласуется с увеличением доли галита в исследуемом образце после эксперимента.

После эксперимента отмечается появление пирита по данным анализа минерального состава. Стоит отметить, что в данном эксперименте анализ содержания железа в пластовой воде выполнялся по методике определения содержания общего железа сульфосалициловым методом ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 (таблица 3.4). Недостатком данного метода является мешающее влияние собственной окраски раствора. В связи с особенностями примененного метода

количественное сравнение значений содержания железа в воде в рамках данного эксперимента затруднено.

Таким образом, результаты эксперимента №1 показывают, что при взаимодействии карбонизированной воды со сцементированным песчаником рассматриваемого горизонта происходят процессы растворения карбонатного цемента и выпадения галита.

3.3.2 Эксперимент №2 с дробленым песчаником из нефтенасыщенного интервала тульско-бобриковского горизонта

Для оценки влияния углеводородов в породе на протекание геохимических процессов был проведен эксперимент №2 с песчаником из нефтенасыщенного интервала того же горизонта по аналогичной методике. Во всех экспериментах с дробленым керном образцы не экстрагировались. Таким образом, в образцах из нефтенасыщенных интервалов оставались, по крайней мере, адсорбированные остаточные углеводороды, которые могли повлиять на интенсивность геохимических процессов между карбонизированной водой и породой.

В таблице 3.11-3.12 приведены входные и выходные данные для эксперимента №2 с песчаником из нефтенасыщенного интервала тульско-бобриковского горизонта.

Таблица 3.11 – Исходные данные по объемам газа для эксперимента №2

Параметр	Значение
1	2
Объем сжатого газа в ячейке рекомбинации $V_г$, л	1,833
Давление в ячейке рекомбинации после подачи CO_2 из баллона P_1, бар	11,44
Температура в ячейке рекомбинации T_1, °C	23,0
Объем пластовой воды, поданной в ячейку рекомбинации, л	1,65
Коэффициент сверхсжимаемости CO_2 z при P_1 и T_1	0,9390
Общий объем газа при атм. давлении, л	22,04

Продолжение таблицы 3.11

1	2
Газосодержание, $м^3/м^3$	13,36
Объем насыщенной воды, перекачанной в реактор №1 из ячейки рекомбинации, л	0,443
Объем дегазированной воды в реакторе №1, л	0,425
Расчетный объем CO_2 в реакторе, л	5,68
Объем газов с реактора при стравливании, л	4,93
Расчетный объем воды в ячейке рекомбинации (остаток), л	См. табл. 3.4.10 (остаток воды частично использован для эксперимента №3)

Таблица 3.12 – Входные и выходные параметры эксперимента №2

Параметр	Значение
Объем реактора, л	0,580
Масса керна в реакторе, кг	0,410
Тип керна	нефтенасыщенный песчаник
Давление в реакторе в начале эксперимента, бар	135
Давление в реакторе в конце эксперимента, бар	98,5
Продолжительность эксперимента, сут	13
Объем воды в реакторе (в газонасыщенном состоянии), л	0,443
Общий объем выделившейся газовой смеси, л	4,93

В таблице 3.13 представлены результаты анализа пластовой воды в эксперименте №2.

Таблица 3.13 – Состав воды в эксперименте №2

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
1	2	3	4
HCO_3^-, $мг/дм^3$	85	133	1087
SO_4^{2-}, $мг/дм^3$	700	741	603

Продолжение таблицы 3.13

1	2	3	4
Cl^-, мг/дм^3	179506	168792	161000
Ca^{2+}, мг/дм^3	14731	14922	15525
Mg^{2+}, мг/дм^3	4096	4134	4413
Na^++K^+, мг/дм^3	100541	94270	89386
Железо общее, мг/дм^3	0,43	4,83	7,56
pH при 20,2°C	6,22	4,93	6,02
Минерализация, мг/дм^3	296376	278798	271014

Результаты анализа минерального состава образцов керна до и после эксперимента представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Минеральный состав образцов керна до и после выдержки в эксперименте №2

Состав керна до эксперимента		Состав керна после эксперимента	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Пирит	<1	Пирит	<1
Кальцит	12	Кальцит	7
Каолинит	4	Каолинит	3
Кварц	84	Кварц	89
-	-	Галит	1

Предполагалось, что наличие в породе остаточных углеводородов может снижать эффективную поверхность контакта карбонизированной воды с породой и, как следствие, приводить к уменьшению интенсивности процессов их взаимодействия. Однако по результатам анализа химического состава воды и минерального состава керна в эксперименте №2 в целом подтверждаются закономерности, выявленные ранее для песчаника из водонасыщенного интервала в эксперименте №1. В ходе эксперимента наблюдается согласованный

рост содержания гидрокарбонат-ионов и ионов кальция, а также снижение концентраций хлорид-ионов и ионов натрия и калия в воде.

После эксперимента наблюдается снижение содержания в керне каолинита и кальцита, увеличение – кварца (что можно связать со снижением доли других минералов), галита (таблица 3.14). Содержание пирита не изменилось, при этом концентрация в воде железа после эксперимента увеличилась незначительно (по сравнению с экспериментом №1).

3.3.3 Эксперимент №3 с дробленым керном «псевдопокрышки»

Для оценки возможных физико-химических процессов при контакте карбонизированной воды с породами, перекрывающими продуктивный интервал, был проведен эксперимент с низкопроницаемыми алевролитами с включениями аргиллитов, без следов углеводородов, граничащих с нижележащим продуктивным интервалом.

В таблице 3.15 приведены входные и выходные параметры для эксперимента №3 с керном «псевдопокрышки».

Таблица 3.15 – Исходные данные по объемам газа для эксперимента №3

Параметр	Значение
1	2
Объем сжатого газа в ячейке рекомбинации $V_г$, л	1,833
Давление в ячейке рекомбинации после подачи CO_2 из баллона P_1, бар	11,44
Температура в ячейке рекомбинации T_1, °С	23,0
Объем пластовой воды, поданной в ячейку рекомбинации, л	1,65
Коэффициент сверхсжимаемости CO_2 z при P_1 и T_1	0,9390
Общий объем газа при атм. давлении, л	22,04*
Газосодержание, $м^3/м^3$	13,36
Объем насыщенной воды, перекачанной в реактор №2 из ячейки рекомбинации, л	0,680
Объем дегазированной воды в реакторе №2, л	0,653
Расчетный объем CO_2 в реакторе, л	8,72

Продолжение таблицы 3.15

1	2
Объем газов с реактора при стравливании, л	6,85
Расчетный объем воды в ячейке рекомбинации (остаток), л	0,569
Измеренный объем воды в ячейке рекомбинации (остаток), л	0,553
Расчетный объем CO_2 в ячейке рекомбинации (остаток), л	7,605
Измеренный объем газов в ячейке рекомбинации (остаток), л	6,40
* данный объем газа использовался для приготовления смеси объемом 1,72 л, достаточной для загрузки реакторов №1 (эксперимент №2) и №2 (эксперимент №3)	

Таблица 3.16 – Входные и выходные параметры эксперимента №3

Параметр	Значение
Объем реактора, л	0,958
Масса керна в реакторе, кг	0,916
Тип керна	Низкопроницаемый алевролит выше продуктивного интервала без следов углеводородов – псевдопокрышка
Давление в реакторе в начале эксперимента, бар	138,5
Давление в реакторе в конце эксперимента, бар	83,5
Продолжительность эксперимента, сут	12
Объем воды в реакторе (в газонасыщенном состоянии), л	0,680
Общий объем выделившейся газовой смеси, л	6,85

В таблице 3.17 представлены результаты анализа состава газа в эксперименте №3. Значительных изменений в составе газа не наблюдается, однако, в отличие от предыдущих экспериментов, отмечается большее содержание водорода после выдержки керна с карбонизированной водой.

В таблице 3.18 представлены результаты анализа состава пластовой воды в эксперименте №3.

Таблица 3.17 – Состав газовой фазы в эксперименте №3

Компонент	Состав газа в баллоне, %	Состав газа, растворенного в пластовой воде, %	Состав газа на выходе из реактора, %
CO_2	99,60	99,69	94,91
N_2	0,32	0,61	0,43
O_2	0,08	0,08	0,04
He	-	-	4,12
H_2	-	0,01	0,5
CH_4	-	< 0,01	< 0,01
C_2H_6	-	< 0,01	< 0,01
C_3H_8	-	< 0,01	< 0,01
Бутаны	-	< 0,01	< 0,01
Пентаны	-	< 0,01	< 0,01
Σ	100,00	100,00	100,00

Таблица 3.18 – Состав воды в эксперименте №3

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^-, мг/дм^3	85	133	1510
SO_4^{2-}, мг/дм^3	700	741	878
Cl^-, мг/дм^3	179506	168792	292099
Ca^{2+}, мг/дм^3	14731	14922	24545
Mg^{2+}, мг/дм^3	4096	4134	7132
Na^++K^+, мг/дм^3	100541	94270	168208
Железо общее, мг/дм^3	0,43	4,83	77,7
pH при 20,2°C	6,22	4,93	2,96
Минерализация, мг/дм^3	296376	278798	494371

В таблице 3.19 представлены результаты анализа минерального состава керна до и после эксперимента.

Таблица 3.19 – Минеральный состав образцов керна до и после выдержки в эксперименте №3

Состав керна до эксперимента		Состав керна после эксперимента	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Пирит	1	Пирит	16
Галит	<1	Галит	1
Каолинит	12	Каолинит	9
Кварц	87	Кварц	68
		Гипс	6

По результатам анализа пластовой воды отмечается согласованное увеличение содержания гидрокарбонат-ионов и ионов кальция и магния. В отличие от двух предыдущих экспериментов, наблюдается согласованный рост содержания сульфат-ионов и общего железа после выдержки, причем рост железа максимален среди всех предыдущих экспериментов. В отличие от двух предыдущих экспериментов с песчаниками, в данном эксперименте pH после выдержки не растет, а снижается, то есть вероятны процессы растворения солей, окисления пирита, сопровождающиеся подкислением среды. На протекание интенсивных процессов растворения также указывает согласованный рост содержания хлорид-ионов и ионов калия и натрия после этапа выдержки.

В минеральном составе образцов керна наблюдается рост содержания пирита FeS_2 после выдержки и появление гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

3.3.4 Эксперимент №4 с дробленым песчаником с углистыми включениями из водонасыщенного интервала тульско-бобриковского горизонта

В эксперименте №4 проводилась выдержка карбонизированной воды с песчаником с углистыми включениями. В отличие от предыдущих экспериментов, стравливание полученной газовой смеси после эксперимента (разгазирование в реакторе) сопровождалось небольшим нагревом (поддержанием температуры на уровне 25°C), так как температура системы

значительно снизилась (до 18-19°С) из-за похолоданий, что препятствовало полному разгазированию смеси.

В таблицах 3.20-3.21 приведены входные и выходные параметры для эксперимента №4 с песчаником с углистыми включениями.

Таблица 3.20 – Исходные данные по объемам газа для эксперимента №4

Параметр	Значение
Объем сжатого газа в ячейке рекомбинации $V_г$, л	1,617
Давление в ячейке рекомбинации после подачи CO_2 из баллона P_1, бар	11,46
Температура в ячейке рекомбинации T_1, °С	22,9
Объем пластовой воды, поданной в ячейку рекомбинации, л	1,65
Коэффициент сверхсжимаемости CO_2 z при P_1 и T_1	0,9388
Общий объем газа при атм. давлении, л	19,48
Газосодержание, $м^3/м^3$	11,81
Объем насыщенной воды, перекачанной в реактор №1 из ячейки рекомбинации, л	0,425
Объем дегазированной воды в реакторе №1, л	0,408
Расчетный объем CO_2 в реакторе, л	4,82
Объем газов с реактора при стравливании, л	4,15*
Расчетный объем воды в ячейке рекомбинации (остаток), л	См. табл. 3.3.20 (остаток воды частично использован для эксперимента №5)
* за вычетом доли гелия	

Таблица 3.21 – Входные и выходные параметры эксперимента №4

Параметр	Значение
1	2
Объем реактора, л	0,580
Масса керна в реакторе, кг	0,484
Тип керна	песчаник с углистыми включениями из водонасыщенного интервала

Продолжение таблицы 3.21

1	2
Давление в реакторе в начале эксперимента, бар	142
Давление в реакторе в конце эксперимента, бар	104,5
Продолжительность эксперимента, сут.	25
Объем воды в реакторе (в газонасыщенном состоянии), л	0,425
Общий объем выделившейся газовой смеси, л	4,15

В таблице 3.22 представлены результаты анализа состава пластовой воды.

Таблица 3.22 – Состав воды в эксперименте №4

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^-, мг/дм^3	109	154	31
SO_4^{2-}, мг/дм^3	379	390	740
Cl^-, мг/дм^3	160910	153328	246678
Ca^{2+}, мг/дм^3	10892	11192	11523
Mg^{2+}, мг/дм^3	3642	3438	4409
Na^++K^+, мг/дм^3	88337	85050	140468
Железо общее, мг/дм^3	1,23	13,26	85,16
pH при 20,2°C	6,02	4,88	3,92
Минерализация, мг/дм^3	264269	253552	402437

В таблице 3.23 представлены результаты анализа состава газовой фазы. Так как в данном эксперименте, как и в эксперименте №3, отмечается снижение pH воды после выдержки с керном, то ожидалось и появление водорода в составе газовой фазы после эксперимента. Однако, в отличие от предыдущих экспериментов, в составе газа после выдержки наблюдается большое количества гелия, что объясняется отсутствием вакуумирования после продувки реактора гелием. Отсутствие водорода после выдержки керна может быть обусловлено

плохим разделением водорода и гелия на колонке хроматографа ввиду кратно большего содержания гелия в составе газа (пики водорода и гелия на хроматограмме находятся рядом).

Таблица 3.23 – Состав газовой фазы в эксперименте №4

Компонент	Состав газа в баллоне, %	Состав газа, растворенного в пластовой воде, %	Состав газа на выходе из реактора, %
1	2	3	4
CO_2	99,60	99,46	87,97
N_2	0,32	0,5	-
O_2	0,08	0,04	-
He	-	0,02	11,47
H_2	-	-	-
CH_4	-	< 0,01	< 0,01
C_2H_6	-	< 0,01	< 0,01
C_3H_8	-	< 0,01	< 0,01
Бутаны	-	< 0,01	< 0,01
Пентаны	-	< 0,01	< 0,01
Σ	100,00	100,00	100,00

В таблице 3.24 приведены результаты анализа минерального состава керна до и после эксперимента.

Таблица 3.24 – Минеральный состав образцов керна до и после выдержки в эксперименте №4

Состав керна до эксперимента		Состав керна после эксперимента	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
1	2	3	4
Пирит	2	Пирит	2
Кальцит	<1	Галит	2

Продолжение таблицы 3.24

1	2	3	4
Каолинит	4	Каолинит	5
Кварц	93	Кварц	89
-	-	Гипс	1

По данным таблицы 3.24 можно отметить, что так же, как и в эксперименте с псевдопокрышкой (эксперимент №3), в данном эксперименте происходит значительное увеличение содержания хлоридов и ионов калия и натрия после выдержки с керном, которое сопровождается увеличением кислотности (снижением pH).

Содержание кальция и магния также выросло после эксперимента, что указывает на процесс растворения солей, вероятно, карбонатов, но при этом произошло сильное снижение концентрации гидрокарбонат-ионов. В данном случае такое изменение гидрокарбонатов не означает их выпадение в осадок. При таком pH среды в воде не могут существовать карбонат-ионы (см. раздел 1.4). Следовательно, образовавшиеся при взаимодействии с керном гидрокарбонат-ионы могли перейти обратно в газовую фазу в виде CO_2 в процессе разгазирования. Проявление данного эффекта именно в эксперименте №4 может быть связано с нагревом системы, который по техническим причинам не удалось выполнить равномерно по всему объему реактора, из-за чего его нижняя часть в определенные периоды времени нагревалась до ~35°C.

Также произошло значительное увеличение содержания железа в воде и сульфат-анионов после эксперимента, что было отмечено и для эксперимента №3 с псевдопокрышкой.

По результатам анализа минерального состава керна (таблица 3.24) наблюдается снижение содержания кальцита. Выросло содержание каолинита. После эксперимента так же, как и в эксперименте №3, обнаружен гипс, а также галит. Доля пирита не изменилась.

3.3.5 Эксперимент №5 с дробленой карбонатной породой из водонасыщенного интервала турнейского яруса

В таблицах 3.25 и 3.26 приведены входные и выходные параметры эксперимента №5 с карбонатной породой. Эксперимент №5 проводился в реакторе №2 параллельно с экспериментом №4 в реакторе №1. Для данного эксперимента процесс разгазирования смеси также сопровождался нагревом системы (до 25°C), так как температура системы снизилась до 18–19°C из-за похолоданий, что препятствовало полному разгазированию смеси.

Таблица 3.25 – Исходные данные по объемам газа для эксперимента №5

Параметр	Значение
Объем сжатого газа в ячейке рекомбинации $V_г$, л	1,617
Давление в ячейке рекомбинации после подачи CO_2 из баллона P_1, бар	11,46
Температура в ячейке рекомбинации T_1, °C	22,9
Объем пластовой воды, поданной в ячейку рекомбинации, л	1,65
Коэффициент сверхсжимаемости CO_2 z при P_1 и T_1	0,9388
Общий объем газа при атм. давлении, л	19,48*
Газосодержание, $м^3/м^3$	11,81
Объем насыщенной воды, перекачанной в реактор №2 из ячейки рекомбинации, л	0,682
Объем дегазированной воды в реакторе №2, л	0,655
Расчетный объем CO_2 в реакторе, л	7,73
Объем газов с реактора при стравливании, л	5,97
Расчетный объем воды в ячейке рекомбинации (остаток), л	0,567
Расчетный объем CO_2 в ячейке рекомбинации (остаток), л	6,69
Измеренный объем газов в ячейке рекомбинации (остаток), л	6,57
* данный объем газа использовался для приготовления смеси объемом 1,72 л, достаточной для загрузки реакторов №1 (эксперимент №4) и №2 (эксперимент №5)	

Таблица 3.26 – Входные и выходные параметры эксперимента №5

Параметр	**Значение**
Объем реактора, л	0,958
Масса керна в реакторе, кг	1,014
Тип керна	карбонатная порода из водонасыщенного интервала
Давление в реакторе в начале эксперимента, бар	146,2
Давление в реакторе в конце эксперимента, бар	90,3
Продолжительность эксперимента, сут	22
Объем воды в реакторе (в газонасыщенном состоянии), л	0,682
Общий объем выделившейся газовой смеси, л	5,97

В таблице 3.27 приведены результаты анализа пластовой воды в эксперименте №5.

Таблица 3.27 – Состав воды в эксперименте №5

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^-, мг/дм^3	109	154	976
SO_4^{2-}, мг/дм^3	379	390	961
Cl^-, мг/дм^3	160910	153328	151142
Ca^{2+}, мг/дм^3	10892	11192	12224
Mg^{2+}, мг/дм^3	3642	3438	4709
Na^++K^+, мг/дм^3	88337	85050	82460
Железо общее, мг/дм^3	1,23	13,26	11,85
pH при 20,2°C	6,02	4,88	5,35
Минерализация, мг/дм^3	264269	253552	257713

В таблице 3.28 представлены результаты анализа минерального состава образцов керна до и после эксперимента

Таблица 3.28 – Минеральный состав образцов керна до и после эксперимента №5

Состав керна до эксперимента		Состав керна после эксперимента	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Кальцит	100	Галит	2
-	-	Доломит	<1
-	-	Кальцит	98

По результатам анализа воды после контакта с керном наблюдается увеличение концентраций гидрокарбонат-ионов, ионов кальция и магния, а также рост сульфат-ионов и общего железа. Одновременно фиксируется снижение pH, что указывает на повышение кислотности среды.

Хотя концентрации хлорид-ионов и ионов натрия и калия снизились, величина изменений находится в пределах погрешности метода. Однако после эксперимента в составе породы отмечается появление галита. В совокупности с результатами анализа воды это указывает на те же процессы перенасыщения по хлоридам, что и в экспериментах №№1-2 с песчаниками.

По результатам анализа минерального состава образцов керна также отмечается снижение доли кальцита, появление доломита. В совокупности с данными по изменению концентрации гидрокарбонат-ионов и ионов кальция и магния это указывает на процесс растворения карбонатных минералов (кальцита). При этом появление доломита можно объяснить неоднородностью керна.

3.3.6 Эксперимент №6 с карбонатной породой из нефтенасыщенного интервала турнейского яруса

В таблицах 3.29 и 3.30 представлены входные и выходные параметры эксперимента №6 с карбонатной породой из нефтенасыщенного интервала турнейского яруса.

Таблица 3.29 – Исходные параметры по объемам газа для эксперимента №6

Параметр	Значение
Объем сжатого газа в ячейке рекомбинации $V_г$, л	0,931
Давление в ячейке рекомбинации после подачи CO_2 из баллона P_1, бар	11,18
Температура в ячейке рекомбинации T_1, °C	24
Объем пластовой воды, поданной в ячейку рекомбинации, л	0,950
Коэффициент сверхсжимаемости CO_2 z при P_1 и T_1	0,9411
Общий объем газа при атм. давлении, л	10,92
Газосодержание, $м^3/м^3$	11,49
Объем насыщенной воды, перекачанной в реактор №1 из ячейки рекомбинации, мл	433,48
Объем дегазированной воды в реакторе №1, мл	416,41
Расчетный объем CO_2 в реакторе, л	4,78
Объем газов с реактора при стравливании, л	3,98*

* за вычетом гелия

Таблица 3.30 – Входные и выходные параметры эксперимента №6

Параметр	Значение
Объем реактора, л	0,580
Масса керна в реакторе, кг	0,484
Тип керна	карбонатная порода из нефтенасыщенного интервала
Давление в реакторе в начале эксперимента, бар	167
Давление в реакторе в конце эксперимента, бар	74,1
Продолжительность эксперимента, сут	17
Объем воды в реакторе (в газонасыщенном состоянии), л	0,433
Общий объем выделившейся газовой смеси, л	3,98

В таблице 3.31 представлены результаты анализа состава пластовой воды в эксперименте №6.

Таблица 3.31 – Состав воды в эксперименте №6

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^-, мг/дм^3	110	195	915
SO_4^{2-}, мг/дм^3	69	75	759
Cl^-, мг/дм^3	151704	154212	154085
Ca^{2+}, мг/дм^3	12325	11824	12224
Mg^{2+}, мг/дм^3	3060	3120	3720
Na^++K^+, мг/дм^3	78650	80474	85499
Железо общее, мг/дм^3	1,41	5,3	5,75
pH при 20,2°C	6,23	4,87	5,78
Минерализация, мг/дм^3	242908	249803	262840

По данным таблицы 3.31 наблюдается увеличение содержания гидрокарбонат-ионов, ионов кальция и магния и ионов калия и натрия. Содержание хлоридов меняется незначительно. Содержание железа при этом для насыщенной воды и воды после взаимодействия с керном меняется слабо. Если для эксперимента с карбонатной породой из водонасыщенного интервала наблюдалось снижение содержания сульфат-ионов после контакта с керном практически в 2 раза, то для эксперимента с керном из нефтенасыщенного интервала, наоборот, наблюдается резкое увеличение содержания сульфат-ионов.

Таким образом, в карбонатном керне из нефтенасыщенного интервала при взаимодействии с карбонизированной пластовой водой наблюдаются те же процессы растворения карбонатов, что и в эксперименте с керном из водонасыщенного интервала Значительное повышение содержания сульфат-ионов в воде после эксперимента свидетельствует о растворении сульфатсодержащих солей.

3.3.7 Контрольный эксперимент №7 с песчаником из водонасыщенного интервала тульско-бобриковского горизонта и пластовой водой без насыщения углекислым газом

Для оценки степени влияния диоксида углерода на изменение состава пластовой воды и возможные процессы при контакте породы и карбонизированной пластовой воды был проведен контрольный эксперимент №7 без насыщения пластовой воды углекислым газом.

Дробленые образцы песчаника из водонасыщенного были загружены в реактор №2. Пластовая вода закачивалась в реактор с помощью плунжерного насоса. Образцы керна и пластовая вода выдерживались в реакторе 34 дня. Некоторые параметры эксперимента представлены в таблице 3.32.

Таблица 3.32 – Входные и выходные параметры эксперимента №7

Параметр	**Значение**
Объем реактора, л	0,958
Масса керна в реакторе, кг	1,005
Тип керна	Песчаник из водонасыщенного интервала
Давление в реакторе в начале эксперимента, бар	143,3
Давление в реакторе в конце эксперимента, бар	61,5
Продолжительность эксперимента, сут	34
Объем воды в реакторе, мл	698
Общий объем выделившейся газовой смеси, л	0,120

В процессе стравливания воды из системы после завершения эксперимента было отобрано и проанализировано ~120 мл газовой фазы. Результаты анализа состава газа приведены в таблице 3.33. В таблице 3.34 приведены результаты анализа пластовой воды до и после взаимодействия с керном.

Таблица 3.33 – Состав газовой фазы в эксперименте №7

Компонент	Состав газа на выходе из реактора, %
Гелий	83,75
Азот	13,05
Кислород	3,18
Метан	< 0,01
Этан	< 0,01
Пропан	< 0,01
Изобутан	< 0,01
Н-бутан	< 0,01
Изопентан	100,00

Таблица 3.34 – Состав воды в эксперименте №7

Компоненты	Пластовая вода	Вода после реактора
HCO_3^-, мг/дм^3	110	134
SO_4^{2-}, мг/дм^3	69	79
Cl^-, мг/дм^3	151704	153390
Ca^{2+}, мг/дм^3	12325	11523
Mg^{2+}, мг/дм^3	3060	2940
Na^++K^+, мг/дм^3	78650	79380
Железо общее, мг/дм^3	1,41	0,91
pH при 20,2˚C	6,23	6,5
Минерализация, мг/дм^3	242908	247405

Из таблицы 3.34 видно, что концентрация ионов в пластовой воде после эксперимента меняется незначительно в сравнении с экспериментами с участием углекислого газа. Незначительный объем и гелиево-воздушный состав выделившегося газа (табл. 3.33) соответствуют растворению остаточного газа в реакторе (в порах керна) после заполнения его водой.

Таким образом, контрольный эксперимент без участия CO_2 позволил подтвердить ключевую роль кислой среды, создаваемой при растворении

углекислого газа в пластовой воде, в инициировании процессов растворения и осаждения солей, наблюдаемых в других экспериментах.

3.3.8 Выводы по разделу 3.3

В первой серии экспериментов были проведены исследования с породами нижнего карбона: для тульско-бобриковского горизонта – с керном песчаника из водонасыщенного и нефтенасыщенного интервалов, песчаника с углистыми включениями из водонасыщенного интервала и «псевдопокрышки», представляющей собой плотные алевролиты, контактирующие с нижележащим продуктивным горизонтом; для турнейского яруса – с карбонатной породой из водонасыщенного и нефтенасыщенного интервалов. Был также проведен контрольный эксперимент, заключающийся в выдержке пластовой воды без углекислого газа с песчаником тульско-бобриковского горизонта из водонасыщенного интервала.

На основе полученных данных анализа изменений состава пластовой воды и минерального состава керна можно сделать следующие общие выводы о процессах, происходящих при взаимодействии характерных для Урало-Поволжья пород нижнего карбона с пластовой водой, насыщенной углекислым газом.

1. По изменению минерального состава керна и состава воды согласуются два основных процесса как для карбонатных, так и терригенных пород: растворение кальцита, выпадение галита (хлорида натрия).

2. Галит в некоторых случаях фиксируется в составе породы и до, и после экспериментов, что может объяснить его растворение, наблюдаемое по составу воды в отдельных экспериментах. При этом следует учитывать возможное присутствие как природного галита, так и хлорида натрия, выпавшего из пластовой воды, что требует отдельного внимания к процедурам отбора, хранения и подготовки керна.

3. Для керна из водонасыщенных и нефтенасыщенных интервалов одного горизонта отсутствуют существенные различия в количественных и качественных эффектах, проявляющихся при взаимодействии

карбонизированной пластовой воды с керном. Полученные результаты изменения состава воды и минерального состава образцов керна показывают, что наличие остаточных углеводородов в породе не приводит к изменению характера протекающих процессов.

4. Для экспериментов с керном с углистыми включениями и псевдопокрышкой зафиксированы появление гипса и значительный рост содержания пирита. В отличие от других экспериментов, в экспериментах с этими породами отмечено не восстановление, а дальнейшее снижение pH (увеличение кислотности) карбонизированной воды после взаимодействия с керном.

5. Изменения минерального состава не всегда однозначно согласуются с изменениями состава воды. Одна из наиболее вероятных причин состоит в том, что для анализа до и после эксперимента берутся разные кусочки керна. Поэтому различия минерального состава керна до и после эксперимента следует рассматривать только в комплексе с анализами воды. Кроме того, необходимо учитывать нормировку результатов анализа минерального состава. Содержание некоторых минералов, например, кварца, может меняться из-за процессов, протекающих с другими соединениями.

3.4 Экспериментальное исследование взаимодействия карбонизированной воды с дробленым керном (вторая серия экспериментов – девонские отложения)

3.4.1 Эксперимент №8 с непиритизированным дробленым песчаником кыновского горизонта

Эксперимент №8 проводился с непиритизированным дробленым керновым материалом из водонасыщенного интервала кыновского горизонта. Методика проведения эксперимента аналогична описанной ранее в разделе 3.1 для экспериментов с дробленым керном.

В таблице 3.35 приведены исходные данные для расчёта объема углекислого газа, поданного в систему, и объема газа, растворенного в пластовой

воде, для эксперимента №8. В таблице 3.36 приведены значения некоторых входных и выходных параметров для проведенного эксперимента.

Таблица 3.35 – Исходные данные по объемам газа для эксперимента №8

Параметр	Значение
Объем сжатого газа в ячейке рекомбинации $V_г$, л	1,815
Давление в ячейке рекомбинации после подачи CO_2 из баллона P_1, бар	10,45
Температура в ячейке рекомбинации T_1, °C	40
Объем пластовой воды, поданной в ячейку рекомбинации, л	1,65
Коэффициент сверхсжимаемости CO_2 Z при P_1 и T_1	0,9545
Общий объем газа при атм. давлении, л	18,36
Газосодержание, $м^3/м^3$	11,13
Объем насыщенной воды, перекачанной в реактор №2 из ячейки рекомбинации, л	0,71
Объем дегазированной воды в реакторе №2, л	0,68
Расчетный объем CO_2, поданного с водой в реактор, л	7,59
Объем газов с реактора №2 при стравливании, л	6,26

Таблица 3.36 – Входные и выходные параметры эксперимента №8

Параметр	Значение
Объем реактора, л	0,958
Масса керна в реакторе, кг	0,841
Тип керна	водонасыщенный песчаник
Давление в реакторе в начале эксперимента, бар	150
Давление в реакторе в конце эксперимента, бар	81
Продолжительность эксперимента, сутки	32
Объем воды в реакторе (в газонасыщенном состоянии), л	0,71
Общий объем выделившейся газовой смеси, л	6,26

Как видно из таблицы 3.36, давление в конце эксперимента №8 снизилось до 81 бар по техническим причинам. После принятых мер давление в реакторе стабилизировалось и не опускалось ниже 81 бар.

В таблице 3.37 приведены результаты анализов воды для эксперимента №8 на трех этапах: анализ пластовой воды до насыщения; анализ пластовой воды после насыщения углекислым газом; анализ после взаимодействия насыщенной пластовой воды с керном.

Таблица 3.37 – Состав воды эксперименте №8

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^-, мг/дм^3	116	128	470
SO_4^{2-}, мг/дм^3	25	40	218
Cl^-, мг/дм^3	156400	155567	163437
Ca^{2+}, мг/дм^3	18537	19138	20341
Mg^{2+}, мг/дм^3	3840	3960	3480
Na^++K^+, мг/дм^3	76621	71538	86585
Железо общее, мг/дм3	65	62,5	61
pH при 20,2°C	5,83	4,79	5,28
Минерализация, мг/дм^3	251843	250307	288612

В таблице 3.38 приведены результаты анализов минерального состава кусочков керна до и после эксперимента №8.

Таблица 3.38 – Минеральный состав образцов керна до и после выдержки в эксперименте №8

Состав керна до эксперимента		Состав керна после эксперимента	
Минерал	% масс.	Минерал	% масс.
1	2	3	4
Кварц	62	Кварц	88
Галит	2	Галит	1
Клинохлор	5	Клинохлор	2

Продолжение таблицы 3.38

1	2	3	4
Слюда	10	Слюда	3
Каолинит	15	Каолинит	5
Гидрослюда	6	Кристобаллит	<1

Анализируя таблицы 3.37 и 3.38, можно сделать следующие выводы:

1. После эксперимента происходит одновременное увеличение концентрации гидрокарбонат-ионов, сульфат-анионов и ионов кальция, однако в образцах керна карбонаты и сульфаты не обнаружены. Следовательно, увеличение концентрации гидрокарбонат-ионов можно объяснить только растворением углекислого газа в воде и диссоциацией угольной кислоты. При этом значение pH восстанавливается близко к исходной пластовой воде.

2. Концентрация ионов магния изменяется слабо, значимых изменений не зафиксировано.

3. После эксперимента отмечается согласованный рост концентрации хлорид-ионов и ионов калия и натрия, что является признаком растворения галита. Данный факт подтверждается результатами анализа минерального состава керна (табл. 3.38). Растворение галита также является основной причиной увеличения общей минерализации.

4. Содержание железа в пластовой воде на каждом этапе эксперимента остается практически неизменным (табл. 3.37), что является логичным результатом ввиду отсутствия пирита в образцах керна.

5. Наблюдаются существенные изменения содержания глинистых минералов, что может быть связано как с их взаимодействием с карбонизированной водой, так и с неоднородностью керна, и требует дальнейшего анализа.

3.4.2 Эксперимент №9 с пиритизированным песчаником из водонасыщенного интервала кыновского горизонта

Эксперимент №9 проводился с пиритизированным дробленым керновым материалом из водонасыщенного интервала кыновского горизонта. Последовательность проведения эксперимента аналогична описанной ранее в разделе 3.1 для экспериментов с дробленым керном.

В таблице 3.39 приведены исходные данные для расчёта объема углекислого газа, поданного в систему, и объема газа, растворенного в пластовой воде, для эксперимента №9. В таблице 3.40 приведены значения некоторых входных и выходных параметров для проведенного эксперимента.

Таблица 3.39 – Исходные данные по объемам газа для эксперимента №9

Параметр	Значение
Объем сжатого газа в ячейке рекомбинации $V_г$, л	1,815
Давление в ячейке рекомбинации после подачи CO_2 из баллона P_1, бар	10,4
Температура в ячейке рекомбинации T_1, °C	40
Объем пластовой воды, поданной в ячейку рекомбинации, л	1,65
Коэффициент сверхсжимаемости CO_2 Z при P_1 и T_1	0,9547
Общий объем газа при атм. давлении, л	18,26
Газосодержание, $м^3/м^3$	11,07
Объем насыщенной воды, перекачанной в реактор №2 из ячейки рекомбинации, л	0,82
Объем дегазированной воды в реакторе №2, л	0,79
Расчетный объем CO_2, поданного с водой в реактор, л	8,76
Объем газов с реактора №2 при стравливании, л	6,59

Таблица 3.40 – Входные и выходные параметры эксперимента №9

Параметр	Значение
1	2
Объем реактора, л	0,958
Масса керна в реакторе, кг	0,903

Продолжение таблицы 3.40

1	2
Тип керна	водонасыщенный песчаник
Давление в реакторе в начале эксперимента, бар	150
Давление в реакторе в конце эксперимента, бар	76
Продолжительность эксперимента, сутки	42
Объем воды в реакторе (в газонасыщенном состоянии), л	0,82
Общий объем выделившийся газовой смеси, л	6,59

Как видно из таблицы 3.40, давление в конце эксперимента №9 снизилось до 76 бар. В период выдержки керна и насыщенной пластовой воды 3 раза происходило отключение электричества, что привело к отключению нагрева реактора. Отключение электричества в первых двух случаях длилось не более часа, после повторного включения нагрева давление в реакторе вновь возрастало до 130 бар.

При последнем отключении (приблизительно через 30 дней выдержки) давление упало до 71 бар, при повторном включении нагрева давление выросло только до 76 бар. Возможно, на этом этапе произошла частичная дегазация карбонизированной воды, что косвенно подтверждается сильным отличием объема выделившихся газов от расчетного исходного объема CO_2 в реакторе (см. табл. 3.4.5 и 3.4.6).

В таблице 3.41 приведен состав газа, измеренный на трех этапах эксперимента №9. В таблице 3.42 приведены результаты анализов воды для эксперимента №9 на трех этапах. В таблице 3.43 приведены результаты анализов минерального состава кусочков керна до и после эксперимента №9.

Таблица 3.41 – Состав газовой фазы в эксперименте №9

Компонент	Состав газа в баллоне, %	Состав газа, растворенного в пластовой воде, %	Состав газа на выходе из реактора, %
1	2	3	4
CO_2	99,60	99,43	93,26

Продолжение таблицы 3.41

1	2	3	4
N_2	0,32	0,53	1,47
O_2	0,08	0,11	0,25
He	-	-	4,64
H_2	-	0,01	0,37
CH_4	-	< 0,01	< 0,01
C_2H_6	-	< 0,01	< 0,01
C_3H_8	-	< 0,01	< 0,01
н-C_4H_{10}	-	< 0,01	< 0,01
и-C_5H_{12}	-	< 0,01	< 0,01
Σ	100,00	100,00	100,00

Таблица 3.42 – Состав воды в эксперименте №9

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^-, мг/дм^3	85	110	915
SO_4^{2-}, мг/дм^3	12	5	188
Cl^-, мг/дм^3	152416	157081	155264
Ca^{2+}, мг/дм^3	17435	18036	17635
Mg^{2+}, мг/дм^3	2940	3880	3300
Na^++K^+, мг/дм^3	73018	75678	93534
Железо общее, мг/дм^3	62,5	63	113
pH при 20,2°C	5,38	4,44	5,5
Минерализация, мг/дм^3	248108	257101	298805

Таблица 3.43 – Минеральный состав образцов керна до и после выдержки в эксперименте №9

Состав керна до эксперимента		Состав керна после эксперимента	
Минерал	% масс.	Минерал	% масс.
1	2	3	4
Кварц	90	Кварц	87

Продолжение таблицы 3.43

1	2	3	4
Каолинит	9	Каолинит	10
Пирит	1	Клинохлор	2
		Галит	1

В таблице 3.42 некоторый рост концентрации хлорид-ионов и ионов магния не согласуется с другими наблюдаемыми изменениями, однако для повторного анализа содержания данных ионов пробы воды не хватило. Поэтому невозможно сделать выводы о характере процессов, связанных с хлоридами и ионами магния по результатам анализа воды. Однако определение концентрации других ионов не зависит от данных ионов, следовательно, их можно использовать для получения представлений о характере некоторых процессов.

Анализируя таблицы 3.42 и 3.43, можно сделать следующие выводы:

1. После эксперимента содержание гидрокарбонат-ионов в воде увеличивается, при этом роста концентрации кальция не наблюдается. Изменение по гидрокарбонатам связано с растворением углекислого газа в воде и диссоциацией угольной кислоты. Значение pH после эксперимента восстанавливается близко к исходной пластовой воде.

2. Наблюдается согласованный рост концентрации сульфат-ионов и общего железа, что указывает на процесс окисления пирита. Данный факт подтверждается результатами анализа минерального состава образцов керна до и после эксперимента (табл. 3.43) и появлением в растворенном газе заметной концентрации водорода.

3. Изменения содержания хлорид-ионов в воде не согласуются с другими наблюдаемыми эффектами, поэтому количественные выводы о процессах с участием хлоридов делать нельзя. Однако анализ минерального состава керна указывает на наличие галита после эксперимента, что подтверждает возможность осаждения хлорида натрия.

4. После эксперимента в керне выявлен клинохлор. Так как анализ минерального состава выполнялся на разных кусочках керна, нельзя сделать

однозначный вывод о его осаждении. Изменения концентрации магния в воде не позволяют подтвердить процесс осаждения.

3.4.3 Эксперимент №10 с пиритизированным песчаником из водонасыщенного интервала пашийского горизонта

Эксперимент №10 проводился с пиритизированным дробленым керновым материалом из водонасыщенного интервала пашийского горизонта. Последовательность проведения эксперимента аналогична описанной ранее в разделе 3.1 для экспериментов с дробленым керном.

В таблице 3.44 приведены исходные данные для расчета объема углекислого газа, поданного в систему, и объема газа, растворенного в пластовой воде, для эксперимента №10. В таблице 3.45 приведены значения некоторых входных и выходных параметров для проведенного эксперимента.

Таблица 3.44 – Исходные данные по объемам газа для эксперимента №10

Параметр	Значение
Объем сжатого газа в ячейке рекомбинации $V_г$, л	1,815
Давление в ячейке рекомбинации после подачи CO_2 из баллона P_1, бар	10,87
Температура в ячейке рекомбинации T_1, °C	40
Объем пластовой воды, поданной в ячейку рекомбинации, л	1,65
Коэффициент сверхсжимаемости CO_2 Z при P_1 и T_1	0,9526
Общий объем газа при атм. давлении, л	19,13
Газосодержание, $м^3/м^3$	11,60
Объем насыщенной воды, перекачанной в реактор №3 из ячейки рекомбинации, л	1,60
Объем дегазированной воды в реакторе №3, л	1,54
Расчетный объем CO_2, поданного с водой в реактор, л	17,84
Объем газов с реактора №2 при стравливании, л	16,99

Таблица 3.45 – Входные и выходные параметры эксперимента №10

Параметр	Значение
Объем реактора, л	2
Масса керна в реакторе, кг	1,774
Тип керна	водонасыщенный песчаник
Давление в реакторе в начале эксперимента, бар	150
Давление в реакторе в конце эксперимента, бар	74
Продолжительность эксперимента, сутки	40
Объем воды в реакторе (в газонасыщенном состоянии), л	1,60
Общий объем выделившийся газовой смеси, л	1,54

Как видно из таблицы 3.45, давление в конце эксперимента №10 снизилось до 74 бар. Причиной стала неисправность системы нагрева реактора №3 после недели выдержки керна и насыщенной пластовой воды в реакторе №3. На некоторое время температура нагрева выросла до 200^{o}C, после этого нагрев был отключен до остывания реактора до комнатной температуры. Проблема в дальнейшем была решена с подключением к реактору системы нагрева для теплых полов и обмоткой реактора теплоизоляционной обмоткой из стекловолокна.

Точное значение, до которого выросло давление после перегрева реактора, неизвестно, так как манометр имеет предел измерений 250 бар. После остывания реактора до комнатной температуры давление успело упасть до 61 бар, после наладки новой системы нагрева давление выросло до 74 бар. Это свидетельствует о частичной дегазации воды при перегреве реактора. Однако, судя по таблице 3.44, значения расчетного объема газа в реакторе и измеренного объема газа после дегазации карбонизированной воды отличаются не столь значительно, что указывает на отсутствие существенных изменений концентрации растворенного газа. На протяжении периода выдержки реакционной системы давление не падало ниже 72 бар.

В таблице 3.46 приведен состав газа, измеренный на двух этапах эксперимента №10. В таблице 3.47 приведены результаты анализов воды для эксперимента №10 на трех этапах. В таблице 3.48 приведены результаты анализов минерального состава кусочков керна до и после эксперимента №10.

Таблица 3.46 – Состав газовой фазы в эксперименте №10

Компонент	Состав газа в баллоне, %	Состав газа, растворенного в пластовой воде, %	Состав газа на выходе из реактора, %
CO_2	99,60	99,69	94,91
N_2	0,32	0,61	0,43
O_2	0,08	0,08	0,04
He	-	-	4,12
H_2	-	0,01	0,5
CH_4	-	< 0,01	< 0,01
C_2H_6	-	< 0,01	< 0,01
C_3H_8	-	< 0,01	< 0,01
н-C_4H_{10}	-	< 0,01	< 0,01
и-C_5H_{12}	-	< 0,01	< 0,01
Σ	100,00	100,00	100,00

Таблица 3.47 – Состав воды в эксперименте №10

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения*	Вода после реактора
1	2	3	4
HCO_3^-, мг/дм^3	85	-	793
SO_4^{2-}, мг/дм^3	12	-	138
Cl^-, мг/дм^3	152416	-	159013
Ca^{2+}, мг/дм^3	17435	-	18737
Mg^{2+}, мг/дм^3	2940	-	3780
Na^++K^+, мг/дм^3	73018	-	101876
Железо общее, мг/дм3	62,5	-	173

Продолжение таблицы 3.47

1	2	3	4
pH при 20,2°C	5,38	-	5,61
Минерализация, мг/дм^3	248108	-	318553

* Пробу отобрать не удалось из-за недостаточного оставшегося объема насыщенной воды после заполнения реактора. Ожидаемый состав воды после насыщения соответствует столбцу 3 таблицы 3.42.

Таблица 3.48 – Минеральный состав образцов керна до и после выдержки в эксперименте №10

Состав керна до эксперимента		Состав керна после эксперимента	
Минерал	% масс.	Минерал	% масс.
Кварц	96	Кварц	99
Сидерит	<1	Галит	1
Клинохлор	3		
Кристобаллит	<1		
Доломит	<1		

Для эксперимента №10 не удалось провести анализ воды после насыщения, так как максимально возможный объем готовой смеси насыщенной углекислым газом пластовой воды – 1,65 литра, а в реактор №3 было перекачано 1,6 литра карбонизированной воды. Однако карбонизированная вода для данного эксперимента готовилась непосредственно после запуска эксперимента №9 в реакторе №2, на основе той же пробы пластовой воды. Поэтому ожидаемый состав воды после насыщения соответствует столбцу 3 таблицы 3.42.

Анализируя результаты, представленные в таблицах 3.47 и 3.48 можно сделать следующие выводы:

1. В воде после эксперимента наблюдается рост концентрации гидрокарбонат-ионов, кальция и магния, что согласуется с растворением доломита, выявленного в составе керна до эксперимента.

2. Наблюдается согласованный рост концентрации сульфат-ионов и общего железа в воде после эксперимента, а также появление водорода в

растворенном газе. Эти изменения указывают на участие соединений железа (пирита) в процессах взаимодействия воды и керна. По результатам анализа минерального состава в керне обнаружен не пирит, а сидерит (карбонат железа), что объясняется неоднородностью содержания соединений железа в керне.

3. После эксперимента в керне отмечено появление галита, что указывает на осаждение хлоридов на поверхности керна.

Несмотря на отсутствие данных анализа воды после насыщения, полученные экспериментальные результаты информативны для дальнейшего анализа, если учесть информацию об изменении состава пластовой воды после насыщения в эксперименте №9.

3.4.4 Эксперимент №11 с дробленными образцами покрышки

Эксперимент №11 проводился с алевритистыми глинами, граничащими с песчаниками кыновского горизонта, которые были выбраны в качестве пород покрышки. Последовательность проведения эксперимента аналогична описанной ранее в разделе 3.1 для экспериментов с дробленым керном.

В таблице 3.49 приведены исходные данные для расчёта объема углекислого газа, поданного в систему, и объема газа, растворенного в пластовой воде, для эксперимента №11. В таблице 3.50 приведены значения некоторых входных и выходных параметров для проведенного эксперимента.

Давление в конце эксперимента №11 снизилось до 109 бар (табл. 3.50), что выше давления подготовки карбонизированной воды и указывает на отсутствие разгазирования воды в процессе эксперимента. Причина снижения давления – геохимические процессы и донасыщение (пропитка) водой кусочков керна в процессе выдержки. Расчетный объем газа в реакторе и измеренный объем газа после дегазации реакционной смеси отличаются примерно на 10%, что в данном случае связано только с неполным извлечением насыщенной воды из пор керна после эксперимента.

Таблица 3.49 – Исходные данные по объемам газа для эксперимента №11

Параметр	Значение
Объем сжатого газа в ячейке рекомбинации $V_г$, л	1,88
Давление в ячейке рекомбинации после подачи CO_2 из баллона P_1, бар	10,4
Температура в ячейке рекомбинации T_1, °C	40
Объем пластовой воды, поданной в ячейку рекомбинации, л	1,65
Коэффициент сверхсжимаемости CO_2 Z при P_1 и T_1	0,9548
Общий объем газа при атм. давлении, л	18,26
Газосодержание, $м^3/м^3$	11,07
Объем насыщенной воды, перекачанной в реактор №3 из ячейки рекомбинации, л	1,4
Объем дегазированной воды в реакторе №3, л	1,34
Расчетный объем CO_2, поданного с водой в реактор, л	14,88
Объем газов с реактора №3 при стравливании, л	14,4

Таблица 3.50 – Входные и выходные параметры эксперимента №11

Параметр	Значение
Объем реактора, л	2
Масса керна в реакторе, кг	2,044
Тип керна	алевритистые глины
Давление в реакторе в начале эксперимента, бар	150
Давление в реакторе в конце эксперимента, бар	109
Продолжительность эксперимента, сутки	31
Объем воды в реакторе (в газонасыщенном состоянии), л	1,4
Общий объем выделившийся газовой смеси, л	14,4

В таблице 3.51 приведены результаты анализов воды для эксперимента №4 на трех этапах. В таблице 3.52 приведены результаты анализов минерального состава до и после эксперимента №4. До и после эксперимента анализировались разные кусочки керна, но оба имеют близкие визуальные признаки и относятся к одному интервалу отбора.

Таблица 3.51 – Состав воды в эксперименте №11

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^-, мг/дм^3	79	104	567
SO_4^{2-}, мг/дм^3	4	12	106
Cl^-, мг/дм^3	163781	161411	171674
Ca^{2+}, мг/дм^3	19539	21843	19238
Mg^{2+}, мг/дм^3	3660	3960	3780
Na^++K^+, мг/дм^3	77400	72202	94764
Железо общее, мг/дм3	40	49,1	2,5
pH при 20,2°C	5,73	4,46	6,5
Минерализация, мг/дм^3	264023	257101	307119

Таблица 3.52 – Минеральный состав образцов керна до и после выдержки в эксперименте №11

Состав керна до эксперимента		Состав керна после эксперимента	
Минерал	% масс.	Минерал	% масс.
Кварц	38	Кварц	52
Слюда	25	Слюда	19
Гидрослюда	12	Гидрослюда	11
Каолинит	9	Каолинит	9
Микроклин	6	Микроклин	5
Галит	1	Галит	4
Клинохлор	9		

По данным таблицы 3.51 видно, что содержание ионов кальция и магния после проведения эксперимента практически не изменилось. Наблюдается увеличение концентрации гидрокарбонат-ионов, хлорид-ионов, ионов калия и натрия. Рост по хлоридам после эксперимента требует отдельного внимания с учетом увеличения доли галита в керне (табл. 3.52), что может указывать на разнонаправленные процессы растворения и переосаждения хлоридов из воды

на разных стадиях лабораторных исследований. Увеличение содержания ионов калия и натрия указывает на растворение силикатов (раздел 4.2).

Изменение реакционной среды от кислой до нейтральной, с восстановлением pH выше исходного значения пластовой воды (табл. 3.51), указывает на участие силикатов, так как гидроксильные группы (OH^-) в их составе способствуют повышению pH.

После эксперимента отмечается значительное снижение содержания железа – почти в 20 раз. В керне железо содержится в слюдах и гидрослюдах, доля которых после эксперимента также уменьшилась (табл. 3.52), что указывает на необходимость отдельного анализа связи изменений по данным минералам с наблюдаемым снижением концентрации железа в воде (раздел 4.2)

3.4.5 Выводы по разделу 3.4

Во второй серии экспериментов были проведены исследования с пиритизированными и непиритизированными песчаниками из водонасыщенных интервалов двух горизонтов девонских отложений, а также с породой покрышки одного из горизонтов.

По результатам выполненных экспериментов выделено несколько общих процессов, протекающих в системе «пластовая вода-CO_2-порода»:

1) после экспериментов наблюдается рост концентрации гидрокарбонат-ионов. Поскольку образцы представляли собой глинистый песчаник без карбонатов, увеличение гидрокарбонатов можно объяснить растворением углекислого газа в пластовой воде. Однако в эксперименте №10 увеличение концентрации гидрокарбонат-ионов связано также с растворением доломита, присутствующего в образце керна;

2) в экспериментах с пиритизированным керном (эксперименты №№ 9,10) наблюдается значительный рост концентрации общего железа в пластовой воде после эксперимента, а также происходит согласованный рост концентрации сульфат-ионов, что является признаком окисления пирита; в эксперименте №10 при анализе образца керна до эксперимента пирита не обнаружено, однако присутствует карбонат железа (сидерит), растворение

которого также является причиной увеличения содержания железа в воде после контакта с керном;

3) по результатам анализа воды и минерального состава керна процесс растворения галита подтверждается только для эксперимента №8; в других экспериментах при анализе минерального состава керна выявлено увеличение доли галита после эксперимента, при этом концентрация хлорид-ионов или ионов калия и натрия растет;

4) для эксперимента №11 выявлен рост значения pH практически до нейтрального после эксперимента, что может быть признаком растворения глинистых минералов, содержащих гидроксильную группу; в результате теоретического анализа возможных процессов установлено, что силикаты могут вступать в реакцию с диоксидом углерода с образованием гидрокарбонатов или карбонатов (раздел 4.1).

3.5 Экспериментальное исследование взаимодействия карбонизированной воды с породой на составных моделях из консолидированных образцов кыновского и пашийского горизонтов

3.5.1 Оценка давления насыщения исследуемой пластовой воды в экспериментах

В экспериментах на составных моделях использовались консолидированные образцы керна кыновского и пашийского горизонтов. Пластовые условия для этих горизонтов соответствуют 130 бар, 35-40°C. Непосредственное определение давления насыщения карбонизированной пластовой воды при температуре эксперимента и высоких давлениях существенно затрудняется тем, что выделяющийся CO_2 находится в сверхкритическом состоянии. Как следствие, на PV-диаграмме не фиксируется излом, соответствующий давлению насыщения. Поэтому для оценки давления насыщения была реализована процедура, основанная на построении кривой растворимости CO_2 в пластовой воде при температуре эксперимента.

Известно, что растворимость CO_2 зависит не только от температуры и давления, но и от минерализации воды. При увеличении минерализации пластовой воды растворимость в ней CO_2 снижается.

Была проведена экспериментальная оценка коэффициента растворимости для пластовой воды при давлениях ниже 63 бар. При более высоких давлениях экспериментальная оценка растворимости CO_2 также затруднена из-за его сверхкритического состояния. В области низких давлений (ниже 30 бар) экспериментальные значения коэффициента растворимости CO_2 определяются с меньшей точностью и характеризуются некоторым разбросом, что затрудняет построение однозначной зависимости. Для сглаживания данных и получения физичной монотонной зависимости были рассмотрены два варианта аппроксимации, характеризующие разные варианты изменения коэффициента растворимости при давлениях ниже 30 бар. На рисунке 20 представлена аппроксимация с более высокими значениями коэффициентами растворимости, на рисунке 21 – с более низкими.

По полученным двум вариантам аппроксимаций были построены зависимости газосодержания карбонизированной пластовой воды от давления, представленные на рисунке 22. Для давлений больше 60 бар красные и синие кривые получены экстраполяцией.

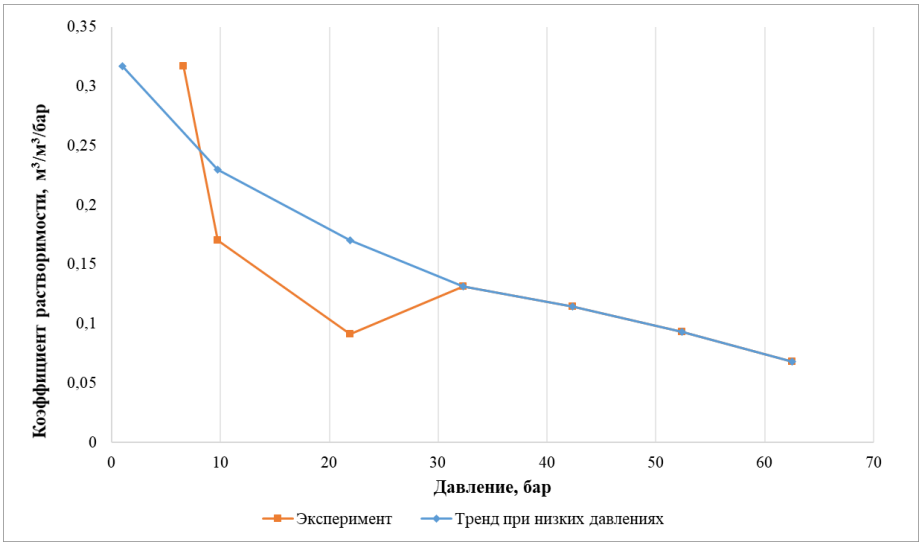


Рисунок 20 – Зависимость коэффициента растворимости от давления (аппроксимация с более высокими значениями коэффициента растворимости)

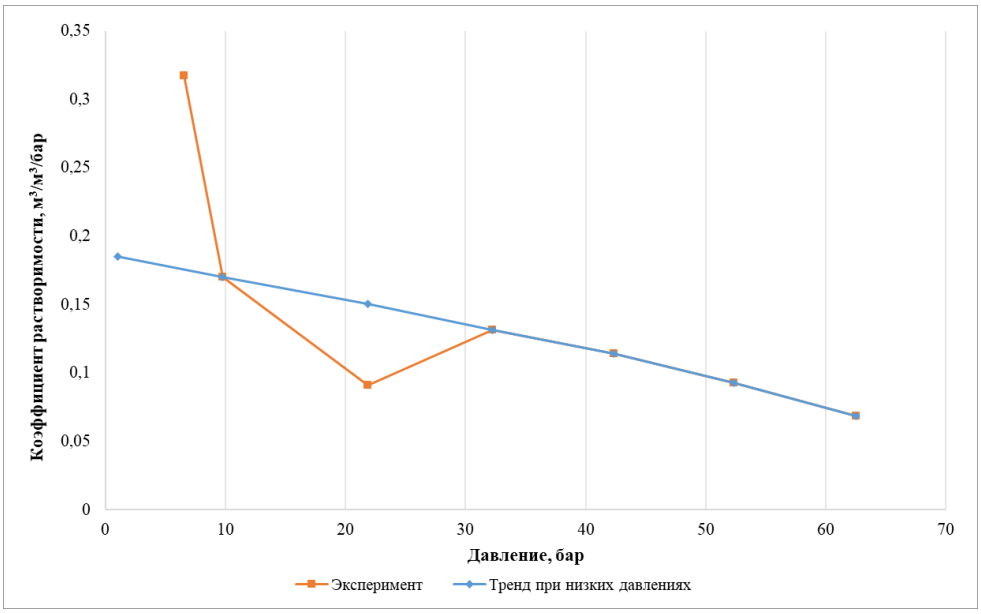


Рисунок 21 – Зависимость коэффициента растворимости от давления (аппроксимация с более низкими значениями коэффициента растворимости)

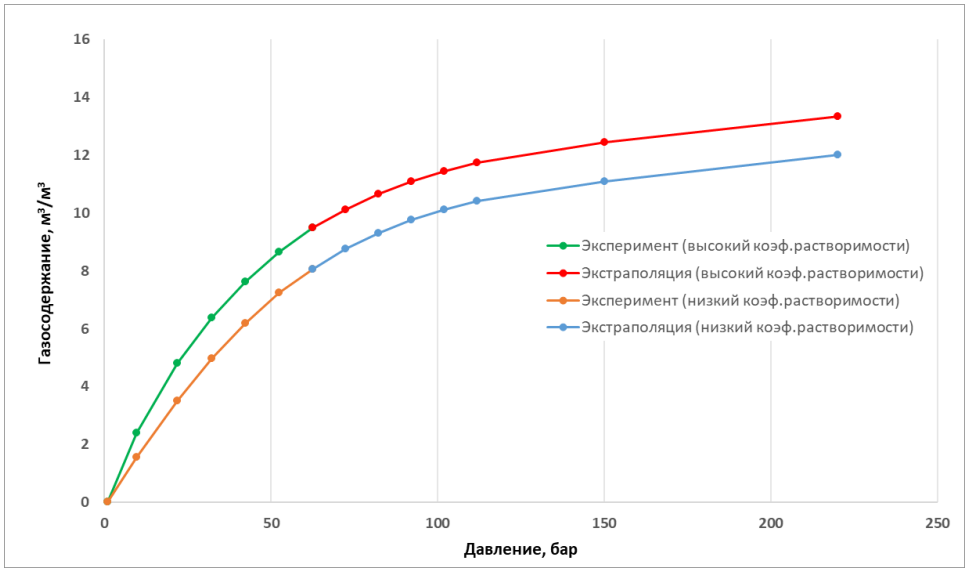


Рисунок 22 – Два варианта зависимости газосодержания от давления

Обе экстраполированные зависимости на рисунке 22 при целевом газосодержании 12 $м^3/м^3$ прогнозируют высокие давления насыщения, превышающие давление проведения экспериментов 130 бар, что не согласуется с наблюдавшимся поведением системы в установке рекомбинации при проведении экспериментов.

Для получения более корректного значения давления насыщения экстраполяция зависимости газосодержания от давления на область высоких

давлений была уточнена с учетом литературных данных для дистиллированной воды [12].

В таблице 3.53 представлены данные о растворимости CO_2 в дистиллированной воде при температуре 40°С.

Таблица 3.53 – Растворимость CO_2 в дистиллированной воде при температуре 40°С [12]

Давление, бар	0	25	50	75	100
Растворимость в дистиллированной воде, $м^3/м^3$	0	12	20,6	27,05	31,1

Опираясь на данные из таблицы 3.53, путем подбора коэффициента пересчета с дистиллированной воды на пластовую, была получена зависимость газосодержания от давления, представленная на рисунке 23 (черная кривая). Видно, что полученная зависимость хорошо согласуется с одной из кривых, полученных ранее экспериментально. Коэффициент пересчета составил 0,33.

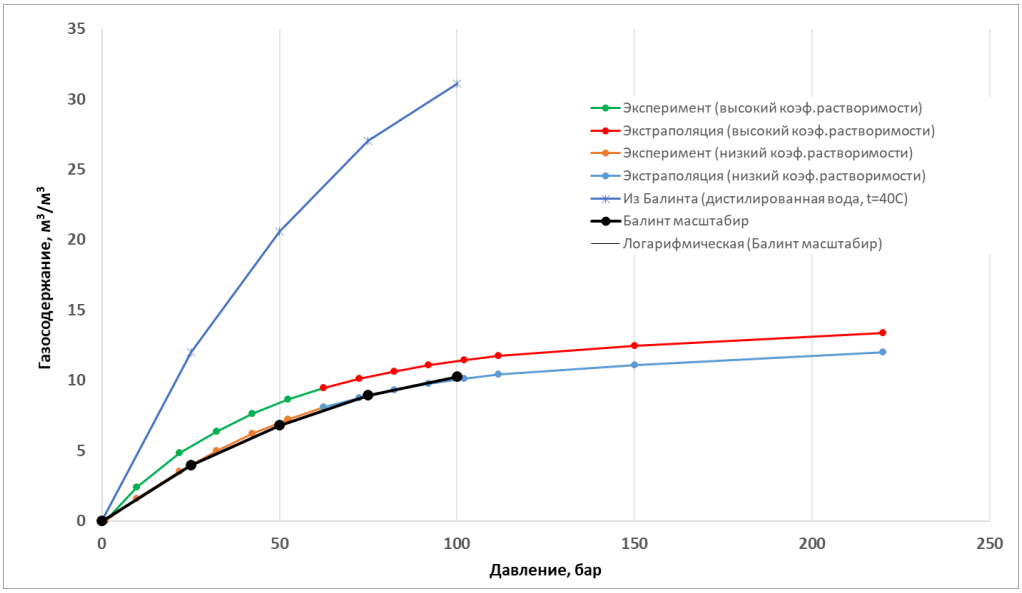


Рисунок 23 – Сопоставление зависимостей газосодержания от давления для исследуемой пластовой воды

Полученные таким образом значения растворимости CO_2 в исследуемой пластовой воде при 40°С представлены в таблице 3.54.

Таблица 3.54 – Расчетные значения растворимости CO_2 в исследуемой пластовой воде при 40°C

Давление, бар	0	25	50	75	100
Растворимость в исследуемой пластовой воде (пересчет), $м^3/м^3$	0	3,96	6,8	8,93	10,26

По данным таблицы 3.54 было получено уравнение линии тренда, представленное на рисунке 24.

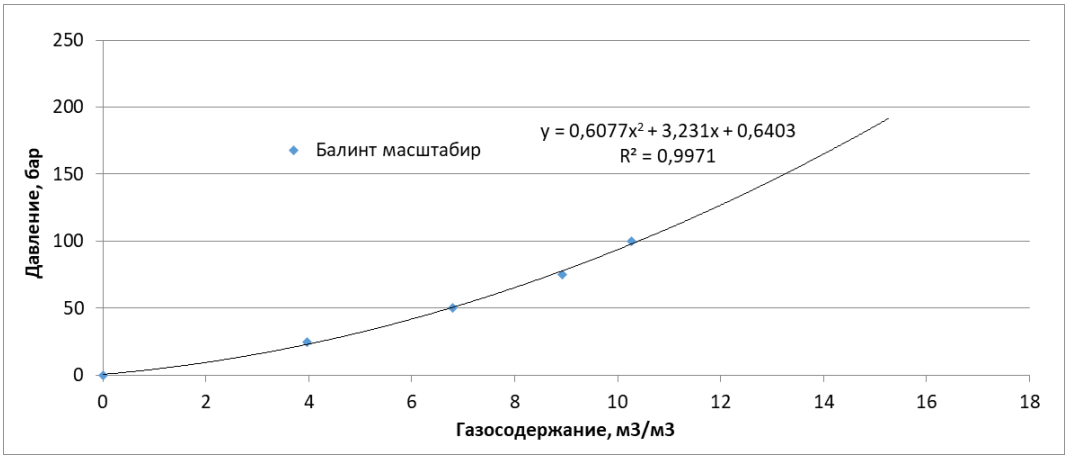


Рисунок 24 – Уравнение линии тренда зависимости газосодержания от давления для исследуемой пластовой воды при 40°C

Рассчитанное по уравнению оценочное значение давления насыщения для исследуемой пластовой воды при 40°C и газосодержании 12 $м^3/м^3$ составило 126,92 бар, что соответствует ожиданиям и немного ниже давления проведения экспериментов 130 бар.

Таким образом, с одной стороны, все экспериментальные исследования данного раздела были реализованы при однофазном состоянии карбонизированной воды, что исключает возможное выделение диоксида углерода в отдельную фазу и ее влияние на оценки проницаемости.

С другой стороны, используемая карбонизированная вода находилась в состоянии, близком к равновесному насыщению CO_2 при пластовом давлении. То есть в экспериментах воспроизводились условия, возникающее при длительном контакте в пластовой воды с нагнетаемым CO_2.

3.5.2 Эксперимент №12 с пиритизированным песчаником кыновского горизонта

В эксперименте №12 использованы 20 стандартных образцов керна водонасыщенного интервала кыновского горизонта, характеристики которых представлены в таблице 3.55.

Таблица 3.55 – Свойства стандартных образцов водонасыщенного керна в эксперименте №12

Номер образца	Литология	Пористость открытая, %	Объёмная плотность, 10^3 кг/м^3	Проницаемость по газу, 10^{-3} мкм^2
1	Песчаник серый, разнозернистый до мелко-среднезернистого, алевритистый, возможно, до алевритового, неравномерно глинистый, участками трещиноватый до крепкого, пиритизированный, неоднородный в связи с включением волнисто-слоистых слойков глинистого материала зеленоватого цвета. Отмечаются неравномерные слойки обугленного растительного детрита чёрного цвета, придающие тёмный оттенок породе. Видимые признаки нефтенасыщения отсутствуют.	22,91	2,046	2332
2		22,21	2,064	2412
3		22,68	2,053	2568
4		22,80	2,048	2073
5		22,62	2,052	2006
6		22,08	2,073	4303
7		22,44	2,064	5456
8		18,75	2,154	1001
9		18,95	2,149	1096
10		18,80	2,154	1071
11		19,15	2,145	1179
12		20,67	2,105	587
13		20,99	2,098	685
14		18,75	2,157	860
15		19,30	2,141	603
16		22,50	2,060	6132
17		22,51	2,059	5989
18		23,32	2,036	1499
19		23,43	2,033	1535
20		23,19	2,039	1228

Последовательность проведения эксперимента была описана ранее в разделе 3.1. Общая продолжительность эксперимента составила 31 день. Первый этап выдержки, включая первичное и промежуточное насыщение керновой модели карбонизированной водой с оценкой проницаемости, длился 16 дней; второй этап выдержки, включая финальную оценку проницаемости – 15 дней. На рисунках 25-27 приведены индикаторные линии, полученные при оценке изменения проницаемости керновой модели на трех этапах: начальное состояние керновой модели, после первого этапа выдержки, после второго этапа выдержки. Точки на индикаторных линиях соответствуют средним значениям измеренного перепада давления на каждом режиме после стабилизации.

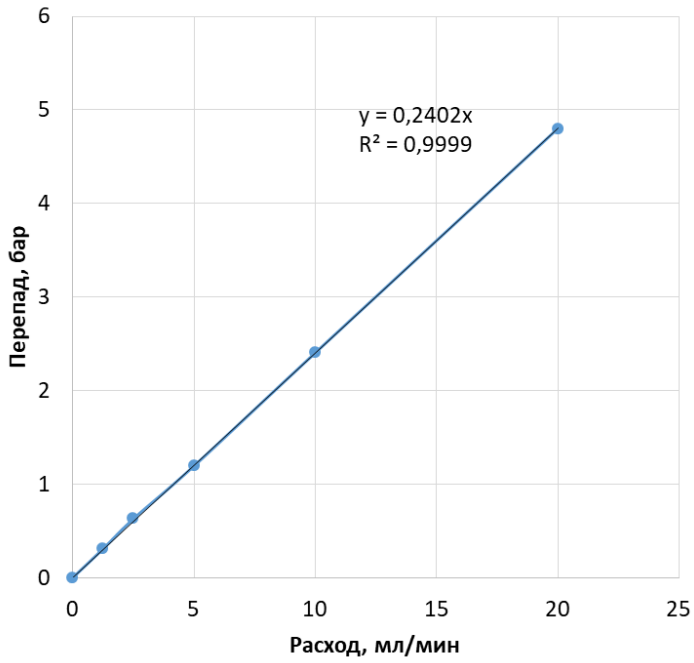


Рисунок 25 – Индикаторная линия, полученная при начальной оценке проницаемости (05.03.2025) в эксперименте №12

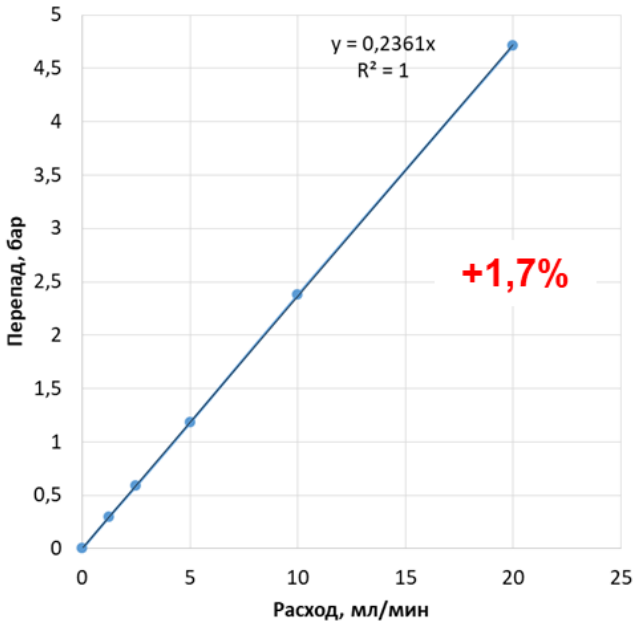


Рисунок 26 – Индикаторная линия, полученная при оценке проницаемости после первого этапа выдержки (21.03.2025) в эксперименте №12

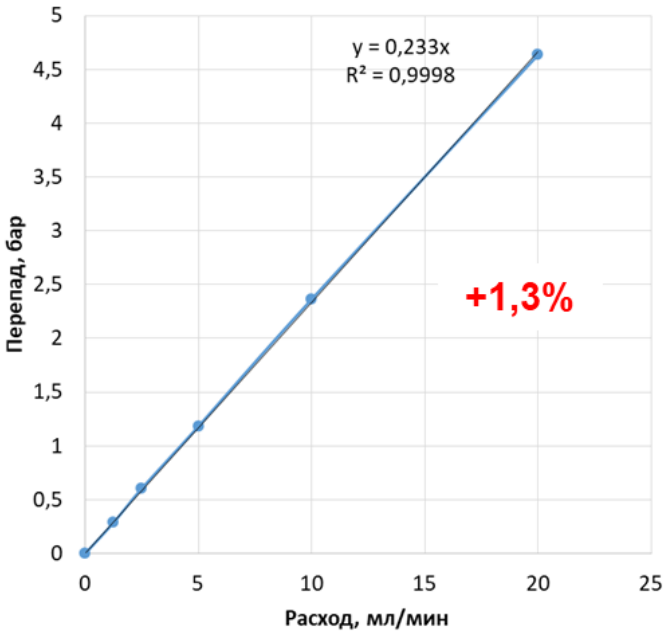


Рисунок 27 – Индикаторная линия, полученная при оценке проницаемости после второго этапа выдержки (04.04.2025) в эксперименте №12

По полученным индикаторным линиям можно отметить небольшое увеличение проницаемости керновой модели (в предположении одинаковой вязкости карбонизированной воды): на 1,7% после первого этапа выдержки и еще на 1,3% после второго этапа выдержки.

Так как на каждом этапе оценки проницаемости используется свежая проба карбонизированной воды, необходимо исключить влияние изменения вязкости. Количественная оценка значения вязкости используемой карбонизированной воды при условиях эксперимента не осуществлялась из-за отсутствия системы нагрева используемого самодельного капиллярного вискозиметра. Вместо этого осуществлялась проверка стабильности величины вязкости карбонизированной воды при контролируемой комнатной температуре 25°С по воспроизводимости индикаторной линии, замеряемой на капиллярном вискозиметре. На рисунке 28 представлены зависимости перепада давления от расхода, полученные при оценке вязкости карбонизированной воды на тех же этапах, на которых проводилась оценка проницаемости керновой модели.

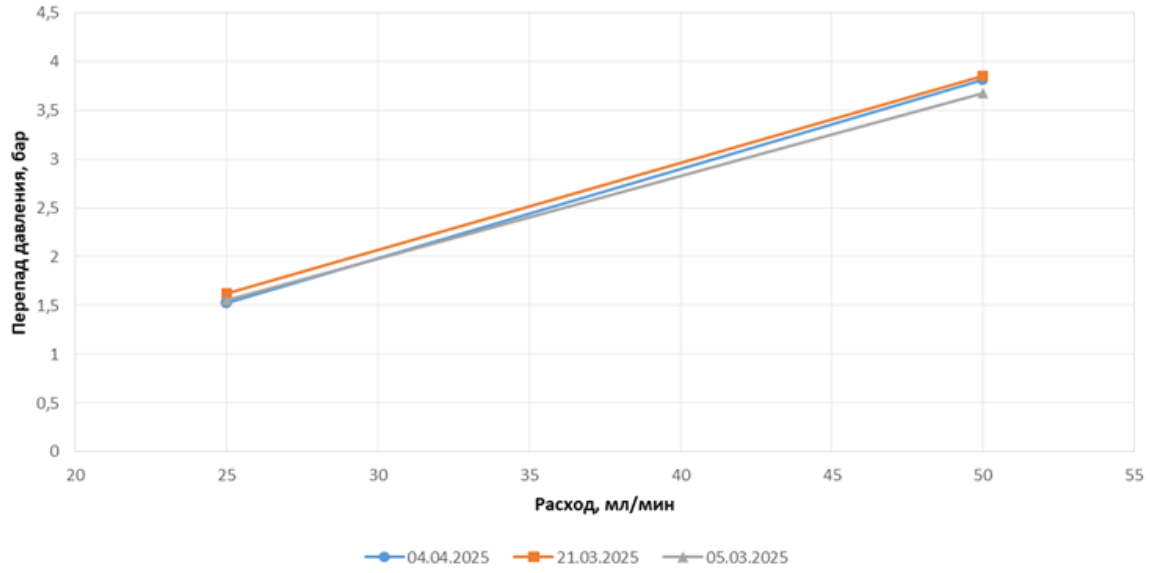


Рисунок 28 – Индикаторные линии, полученные при контроле стабильности вязкости карбонизированной воды на трех этапах в эксперименте №12

Несмотря на незначительные колебания линий на рисунке 28, можно отметить отсутствие тенденции к закономерному изменению вязкости на трех этапах измерений, подобной наблюдаемому между индикаторными линиями керновой модели на рисунках 25-27.

Таким образом, по результатам эксперимента №12 наблюдается тенденция к незначительному (1,7%–1,3%) увеличению проницаемости керновой модели после первого и второго этапов выдержки.

В таблице 3.56 представлены результаты анализа состава проб пластовой воды на разных этапах эксперимента №12.

Таблица 3.56 – Состав воды в эксперименте №12

Параметр	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
	1 этап выдержки			2 этап выдержки		
Гидрокарбонаты, мг-экв/дм^3	1,4	2	**21**	4	7	**30,5**
Хлорид-ионы, мг/дм^3	161868	170946	168825	165935	172615	171517
Кальций, мг/дм^3	20040	19739	19739	18637	18637	21042
Магний, мг/дм^3	3600	3660	3709	4134	4374	4370
Калий + натрий, мг/дм^3	75109	81749	79666	77967	82486	82316
Сульфат-ионы, мг/дм^3	6	1,5	20	3	5	10
Железо общее, мг/дм^3	67,02	69,88	**1,89**	68,63	71,98	**4,27**
pH при 20,2^{o}C	5,78	4,66	5,71	5,75	5,12	5,15
Общая минерализация, мг/дм^3	260665	276151	272527	268870	278330	280185

По результатам анализа проб воды не наблюдается интенсивных процессов растворения/осаждения минералов и солей в процессе выдержки. Для исключения ошибок при проведении анализов определение содержания ионов в воде выполнялось несколько раз.

Увеличение содержания гидрокарбонатов после выдержки в большей степени следует отнести к влиянию вытеснения воды из кернодержателя диоксидом углерода, а не растворения карбонатных минералов. Растворение карбонатов должно приводить к согласованному росту содержания гидрокарбонат-ионов и ионов кальция и магния. После второго этапа выдержки отмечается некоторый рост содержания кальция в воде, однако интенсивных

процессов растворения карбонатов не ожидается, так как в породе отсутствует карбонатный цемент.

После обоих этапов выдержки отмечается согласованный рост содержания хлоридов и ионов натрия и калия, что указывает на процессы растворении галита. Для эксперимента №12 подтвердить этот вывод можно только косвенно, опираясь на результаты экспериментов с дробленым керном кыновского горизонта, описанных в разделе 3.4, поскольку анализ минерального состава образцов керна до и после для эксперимента №12 выполнить не удалось. Однако образцы керна для анализа минерального состава отобраны в эксперименте №13 (описан далее в разделе 3.5.3), в котором наблюдаются аналогичные изменения содержания в воде хлоридов и ионов натрия и калия.

После обоих этапов выдержки также наблюдается существенное снижение общего содержания железа в воде при некотором увеличении концентрации сульфатов. Анализ данного поведения описан в разделе 3.5.3 с учетом аналогичных наблюдений в эксперименте №13.

В целом результаты анализа состава воды с признаками возможного растворения галита не противоречат полученным данным о небольшом увеличении проницаемости керновой модели. Образцы после извлечения из кернодержателя были переданы на повторные стандартные исследования с оценкой изменения ФЕС, результаты которых отражены в разделах 3.5.4-3.5.5.

3.5.3 Эксперимент №13 с пиритизированным песчаником пашийского горизонта

В эксперименте №13 использованы 20 стандартных образцов керна водонасыщенного интервала пашийского горизонта, характеристики которых представлены в таблице 3.57.

Таблица 3.57 – Свойства стандартных образцов водонасыщенного керна в эксперименте №13

Номер образца	Литология	Пористость открытая, %	Объёмная плотность, 10^3 кг/м^3	Проницаемость по газу, 10^{-3} мкм^2
21	Песчаник серый, разнозернистый до среднезернистого, алевритистый, пористый, неравномерно глинистый, крепкий, пиритизированный, трещиноватый, неоднородный из-за включений глинистого материала зеленоватого цвета и пирита правильной формы. Присутствуют тонко-волнистые слои обугленного растительного детрита чёрного цвета. Видимые признаки нефтенасыщения отсутствуют.	23,55	2,030	3033
22		23,60	2,029	2832
23		22,43	2,060	2422
24		22,55	2,056	2433
25		22,30	2,063	2351
26		22,24	2,063	2236
27		22,87	2,048	1969
28		22,88	2,046	2151
29		18,31	2,166	296
30		18,82	2,157	967
31		18,37	2,166	785
32		17,71	2,187	754
33		19,82	2,128	1442
34		20,90	2,098	1732
35		18,10	2,174	1065
36		18,78	2,163	1420
37		19,63	2,153	500
38		18,66	2,176	373
39		17,35	2,208	229
40		16,42	2,234	118

Последовательность проведения эксперимента была описана ранее в разделе 3.1. Общая продолжительность эксперимента составила 36 дней. Первый этап выдержки, включая первичное и промежуточное насыщение керновой модели карбонизированной водой с оценкой проницаемости, длился 21 день, второй этап выдержки, включая финальную оценку проницаемости – 15 дней. На рисунках 29-31 приведены индикаторные линии, полученные при оценке

изменения проницаемости керновой модели на трех этапах: начальное состояние керновой модели, после первого этапа выдержки, после второго этапа выдержки. Точки на индикаторных зависимостях соответствуют средним значениям измеренного перепада давления на каждом режиме после стабилизации.

По полученным индикаторным зависимостям наблюдается снижение проницаемости керновой модели (в предположении одинаковой вязкости карбонизированной воды): на 13% после первого этапа выдержки и еще на 5% после второго этапа выдержки.

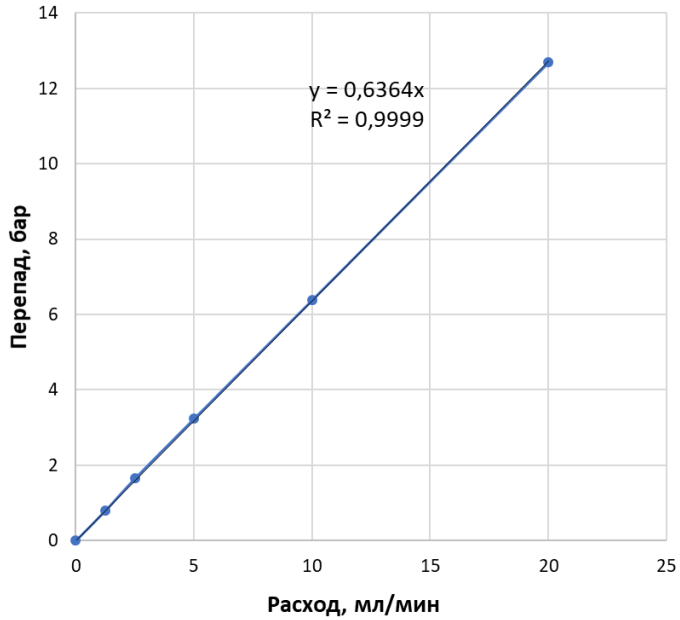


Рисунок 29 – Индикаторная линия, полученная при начальной оценке проницаемости (08.04.2025) в эксперименте №13

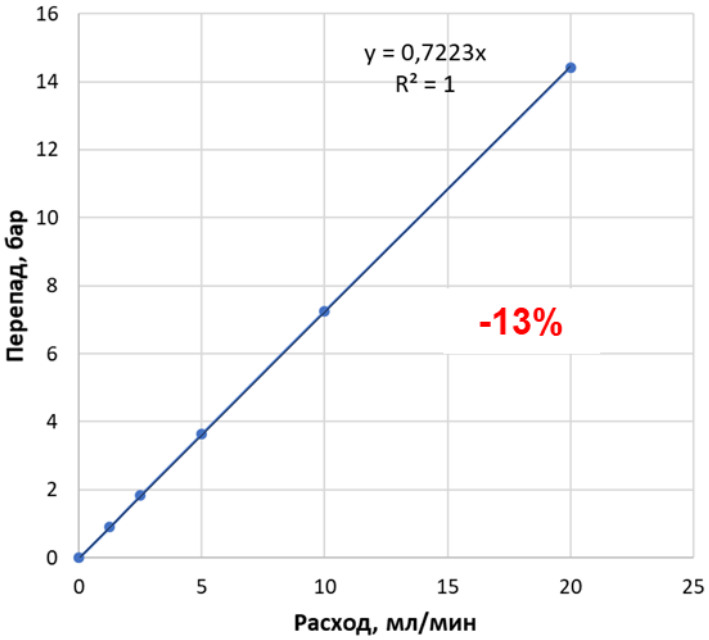


Рисунок 30 – Индикаторная линия, полученная при оценке проницаемости после первого этапа выдержки (30.04.2025) в эксперименте №13

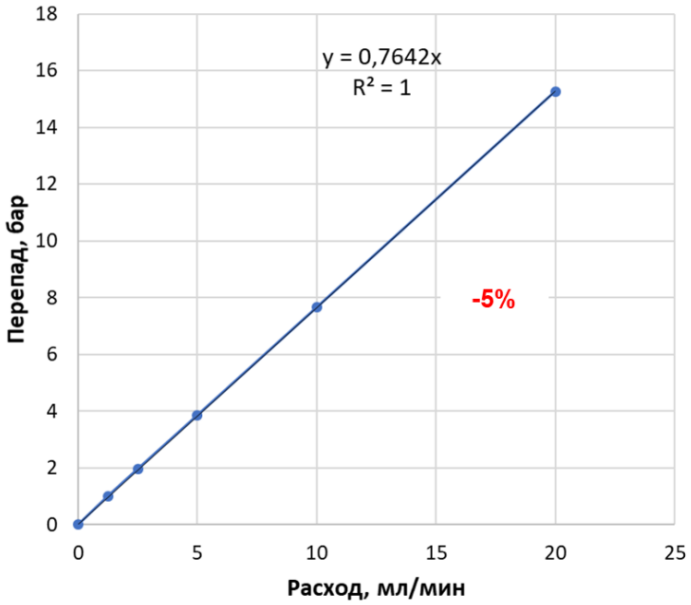


Рисунок 31 – Индикаторная линия, полученная при оценке проницаемости после второго этапа выдержки (13.05.2025) в эксперименте №13

При проведении оценки проницаемости после первого этапа выдержки возникли технические затруднения, связанные с понижением давления в баллоне с азотом, используемом для поддержания противодавления в сепараторе, до 120 бар. В результате не удалось обеспечить стабильное давление 130 бар в

кернодержателе. На следующий день был установлен новый баллон с давлением 130 бар и процедура оценки проницаемости была проведена повторно. На рисунке 32 представлены индикаторные линии, полученные при двух оценках проницаемости (29 апреля и 30 апреля), в сравнении с индикаторной линией, полученной при начальной оценке проницаемости 8 апреля. Видно, что индикаторные зависимости 29 и 30 апреля полностью совпали и существенно отличаются по наклону от начальной.

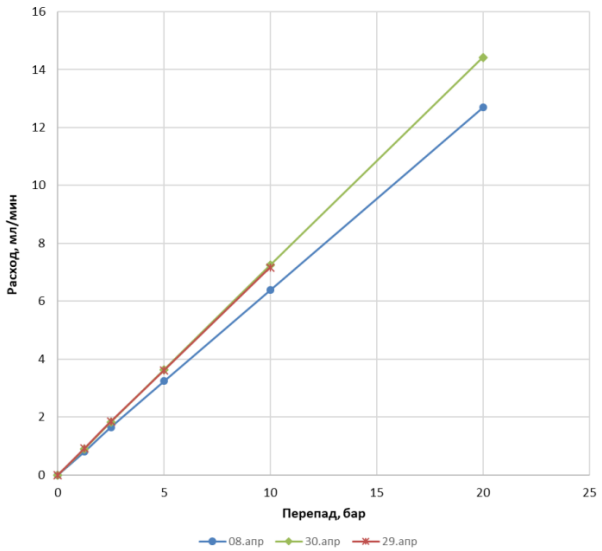


Рисунок 32 – Сопоставление индикаторных линий при начальной оценке проницаемости (8 апреля) и после первого этапа выдержки (29 и 30 апреля)

Для данного эксперимента также выполнялся контроль стабильности величины вязкости карбонизированной воды, аналогично эксперименту №13. На рисунке 33 представлены зависимости перепада давления от расхода, полученные при прокачке карбонизированной воды через капиллярный вискозиметр на тех же этапах, на которых проводилась оценка изменения проницаемости керновой модели.

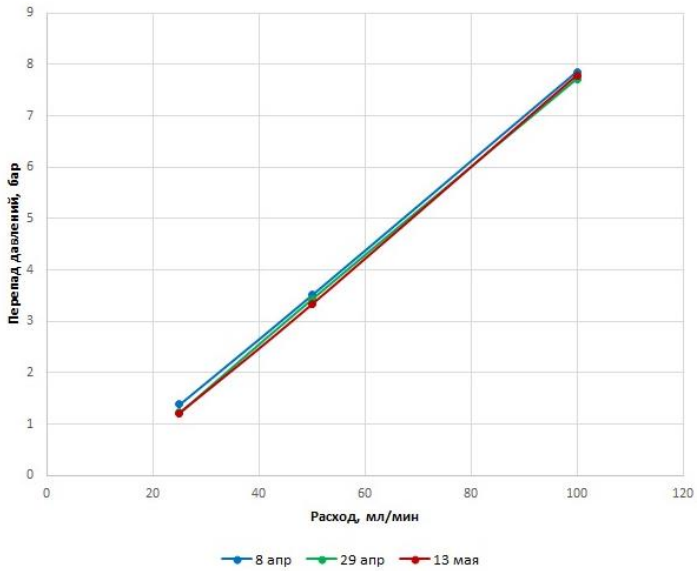


Рисунок 33 – Индикаторные линии, полученные при контроле стабильности вязкости карбонизированной воды на трех этапах в эксперименте №13

Сходимость индикаторных линий подтверждает воспроизводимость вязкости и отсутствие её влияния на оценку изменения проницаемости керновой модели.

В таблице 3.58 представлены результаты анализа состава проб пластовой воды на разных этапах эксперимента №13.

Таблица 3.58 – Состав воды в эксперименте №13

Параметр	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
	1 этап выдержки			2 этап выдержки		
Гидрокарбонаты, мг-экв/дм^3	3	6	**35,5**	5	6	**43,5**
Хлорид-ионы, мг/дм^3	168670	164392	168528	1669901	164723	170099
Кальций, мг/дм^3	19339	18939	19639	20054	19138	19939
Магний, мг/дм^3	4020	4080	3990	2240	2190	3380
Калий + натрий, мг/дм^3	83166	80689	84216	84735	84418	85651
Сульфат-ионы, мг/дм^3	6	4	36	4	2	8
Железо общее, мг/дм^3	105,7	100,2	**57,3**	112,8	115,96	**25,13**
pH при 20,2^{o}C	5,46	4,73	5,17	5,56	4,72	5,05
Общая минерализация, мг/дм^3	275383	268440	277924	273490	270837	281731

По результатам анализа проб воды для эксперимента №13 также не наблюдается интенсивных процессов растворения или осаждения минералов и солей. Как и в эксперименте №12, отмечается небольшой согласованный рост содержания хлорид-ионов и ионов калия и натрия, магния после второго этапа выдержки, существенное снижение содержания железа после обоих этапов выдержки. Учитывая, что исходная концентрация магния во второй пробе была почти в два раза ниже, повышение содержания Mg^{2+} после второго этапа выдержки целесообразно рассматривать с учетом возможного частичного смешения вновь закачанной карбонизированной воды с остаточной поровой жидкостью первого этапа.

В эксперименте №13 наблюдается аналогичное изменение содержания сульфатов и железа в воде, как и в эксперименте №12. Такое несогласованное поведение железа и сульфатов не позволяет однозначно интерпретировать изменения как результат окисления или осаждения пирита. Снижение содержания железа может быть связано с образованием гидроксидов железа в поровом пространстве породы, либо взаимодействием железа с глинистыми минералами, присутствующими в породе (таблица 3.58). Образование осадка в виде карбоната железа исключается, так как при pH ниже 8,3 в воде могут присутствовать только гидрокарбонат-ионы. Пробы воды, отобранные после выдержки с керном, были прозрачными, без признаков взвешенных частиц.

Что касается изменения концентрации сульфатов, поскольку абсолютные значения концентраций остаются невысокими, увеличение содержания сульфатов может быть связано с растворением небольшого количества сульфатсодержащих компонентов породы, не фиксируемых при рентгенографическом анализе. Увеличение концентрации SO_4^{2-} в воде значительно превышает относительную погрешность метода как в эксперименте №12, так и в эксперименте №13 (20 %, таблица 3.4), что подтверждает, что рост не является случайным колебанием измерений, а отражает появление дополнительной концентрации сульфатов. При этом абсолютные значения остаются невысокими.

Более конкретные выводы с сопоставлением результатов анализа воды и минерального состава керна до и после выдержки приведены в разделе 3.5.5.

Образцы после эксперимента №13 также были переданы на повторные стандартные исследования с оценкой изменения ФЕС. Результаты стандартных исследований образцов после эксперимента также отражены в разделах 3.5.4-3.5.5.

3.5.4 Анализ изменений ФЕС в экспериментах на составных моделях из консолидированных образцов

В таблице 3.59 представлены ФЕС образцов керна до и после эксперимента №12. Образцы представлены в порядке их загрузки в кернодержатель. В отличие от измерения проницаемости в кернодержателе, ФЕС в табл. 3.59 (и 3.60) определены на сухих образцах после промывки и не учитывают возможное влияние солей и других легкорастворимых осадков.

Данные измерений ФЕС образцов согласуются с незначительным ростом проницаемости по индикаторным кривым, что подтверждается увеличением проницаемости у большинства образцов.

На рисунках 34-36 представлены зависимости относительного изменения проницаемости от нескольких параметров, построенные по данным таблицы 3.59. Видно, что изменение проницаемости в эксперименте не связано с исходной пористостью образцов. Прирост проницаемости образцов отмечается практически по всей керновой модели. Можно отдельно выделить группу из 4 образцов с наименьшей исходной проницаемостью вблизи выхода из керновой модели, для которых отмечается снижение проницаемости после эксперимента.

Таблица 3.59 – Изменение ФЕС образцов керна в эксперименте №12

№ обр.	Проницаемость			Пористость		
	до эксп., 10^{-3} мкм^2	после эксп., 10^{-3} мкм^2	Δ*	до эксп., %	после эксп., %	Δ*
16	6132	5967	-0,027	22,5	22,81	0,014
17	5989	5930	-0,010	22,51	22,64	0,006
7	5456	5740	0,052	22,44	22,70	0,012
6	4303	4379	0,018	22,08	22,24	0,007
3	2568	2712	0,056	22,68	22,98	0,013
2	2412	2539	0,053	22,21	22,59	0,017
1	2332	2401	0,029	22,91	22,96	0,002
4	2073	2130	0,027	22,8	22,98	0,008
5	2006	2104	0,049	22,62	22,96	0,015
19	1535	1533	-0,001	23,43	23,47	0,002
18	1499	1522	0,015	23,32	23,55	0,010
20	1228	1445	0,177	23,19	24,40	0,052
11	1179	1168	-0,009	19,15	19,42	0,014
9	1096	1101	0,005	18,95	19,22	0,015
10	1071	1082	0,010	18,8	18,97	0,009
8	1001	1008	0,007	18,75	19,12	0,020
14	860	840	-0,023	18,75	19,10	0,019
13	685	640	-0,066	20,99	20,93	-0,003
15	603	602	-0,002	19,3	19,47	0,009
12	587	559	-0,048	20,67	20,66	0,000
Ср.гарм.	1354	1356	0,001			
Ср.арифм.				21,40	21,66	0,012

* - относительное изменение; красным цветом отмечено снижение ФЕС



Рисунок 34 – Относительное изменение проницаемости от номера образца в эксперименте №12

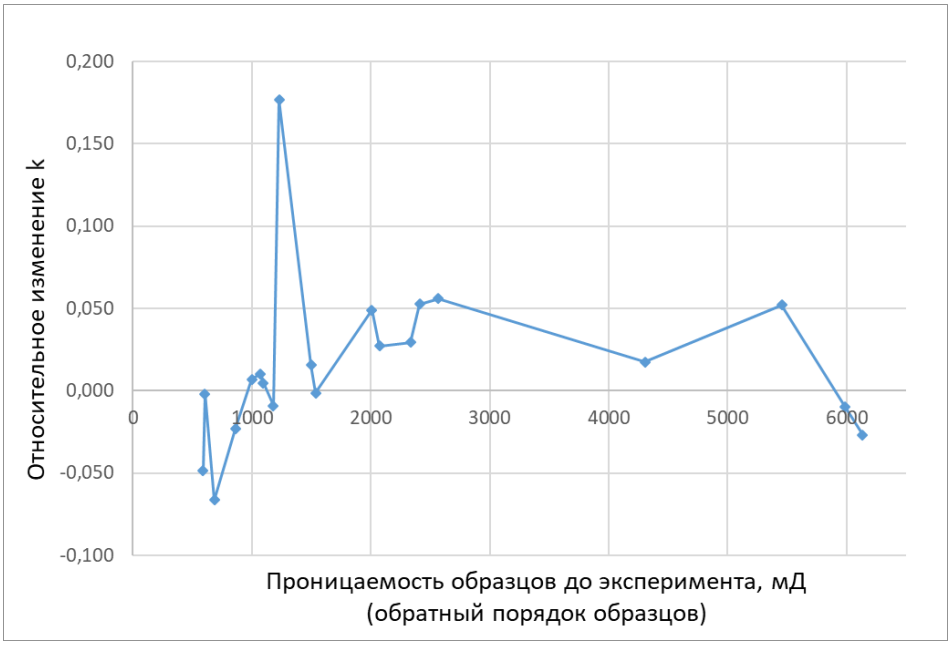


Рисунок 35 – Относительное изменение проницаемости в зависимости от исходной проницаемости образца в эксперименте №12



Рисунок 36 – Относительное изменение проницаемости в зависимости от исходной пористости в эксперименте №12

В таблице 3.60 представлены ФЕС образцов керна до и после эксперимента №13. Образцы представлены в порядке их загрузки в кернодержатель.

Данные измерений ФЕС согласуются со снижением проницаемости по индикаторным кривым, что подтверждается уменьшением проницаемости у 11 образцов (из 16 измеренных).

Таблица 3.60 – Изменение ФЕС образцов керна в эксперименте №13*

№ обр.,	Проницаемость			Пористость		
	до эксп, 10^{-3} мкм^2	после эксп, 10^{-3} мкм^2	Δ**	до эксп, %	после эксп, %	Δ**
1	2	3	4	5	6	7
21	3033	3049	0,005	23,55	23,84	0,012
22	2832	3011	0,063	23,6	23,64	0,002
24	2433	2392	-0,017	22,55	22,44	-0,005
23	2422			22,43		
25	2351	2422	0,030	22,3	22,16	-0,006

Продолжение таблицы 3.60

1	2	3	4	5	6	7
26	2236	2172	-0,029	22,24	22,03	-0,009
28	2151	2195	0,021	22,88	22,83	-0,002
27	1969	1980	0,006	22,87	22,64	-0,010
34	1732	1793	0,035	20,9	20,88	-0,001
33	1442	1524	0,057	19,82	20,09	0,014
36	1420	1402	-0,013	18,78	18,81	0,001
35	1065	1064	-0,001	18,1	17,99	-0,006
30	967			18,82		
31	785	755	-0,038	18,37	18,20	-0,009
32	754			17,71		
37	500	481	-0,039	19,63	20,10	0,024
38	373	370	-0,009	18,66	19,09	0,023
29	296			18,31		
39	229	213	-0,071	17,35	17,88	0,030
40	118	108	-0,085	16,42	16,63	0,013
Ср.гарм. по всем	649	619	-0,047	-	-	-
Ср.гарм. без 4	649	619	-0,046	-	-	-
Ср.ариф				20,26	20,58	0,016
Ср.ариф				20,50125	20,579	0,004

* - в таблице пропущены значения ФЕС образцов, отобранных для анализа минерального состава (23, 32, 29), образец 30 разрушился при измерении ФЕС

** - относительное изменение; красным цветом отмечено снижение ФЕС

На рисунках 37-39 представлены зависимости относительного изменения проницаемости от нескольких параметров, построенные по данным таблицы 3.59.



Рисунок 37 – Относительное изменение проницаемости от номера образца в эксперименте №13

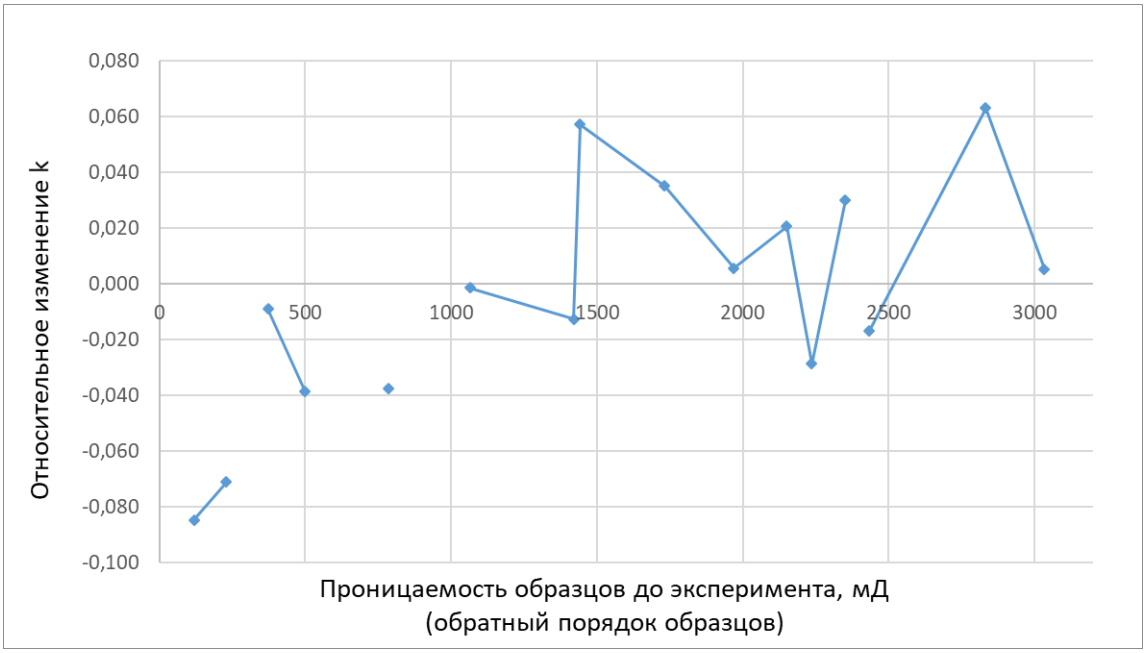


Рисунок 38 – Относительное изменение проницаемости от исходной проницаемости в эксперименте №13

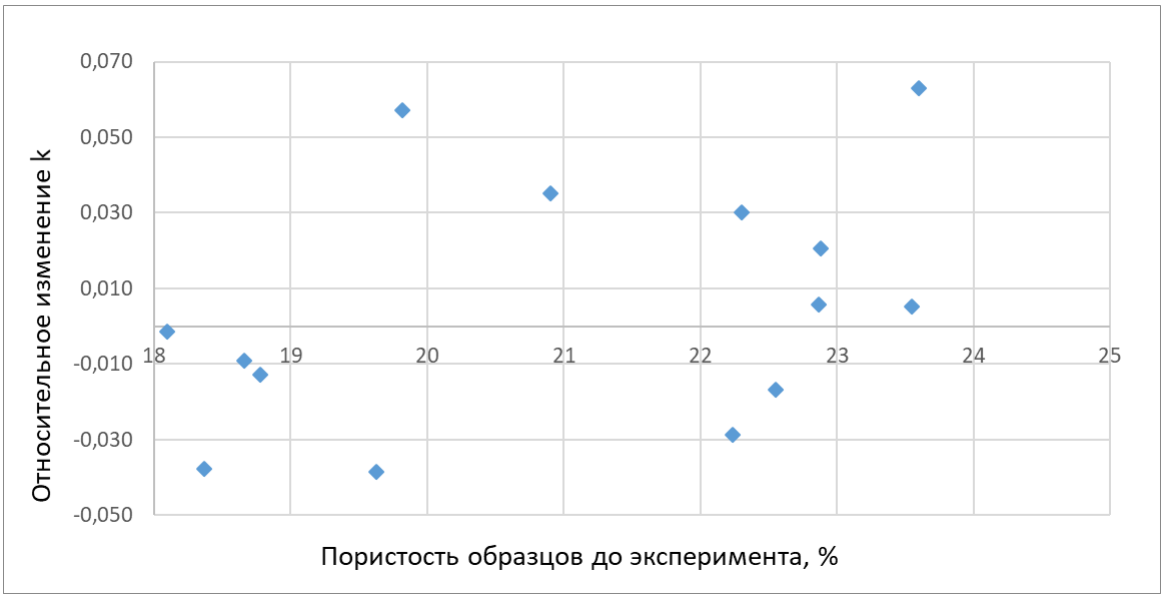


Рисунок 39 – Относительное изменение проницаемости от исходной пористости в эксперименте №13

Как и в случае эксперимента №12, изменение проницаемости в эксперименте не демонстрирует связи с исходной пористостью образцов. Прирост проницаемости отмечается почти для всех образцов в первой половине керновой модели. У всех образцов во второй половине керновой модели проницаемость снизилась, с общей тенденцией к усилению эффекта в направлении выхода из керновой модели.

3.5.5 Анализ факторов, определяющих различный характер изменения проницаемости в экспериментах

В таблице 3.61 приведено литологическое описание образцов керна, использованных в экспериментах №12 и №13. В обоих экспериментах керн сложен серыми разнозернистыми песчаниками, алевритистыми, неравномерно глинистыми, пиритизированными, с включениями обугленного растительного детрита. Таким образом, по основным литологическим характеристикам исследованные горизонты сопоставимы. Тем не менее, существенное снижение проницаемости отмечено только во втором эксперименте, что требует анализа дополнительных факторов.

Таблица 3.61 – Литологическое описание керна в экспериментах №12 и №13

№ эксп.	Горизонт	Литология
12	кыновский	Песчаник серый, разнозернистый до мелко-среднезернистого, алевритистый, возможно, до алевритового, неравномерно глинистый, участками трещиноватый до крепкого, пиритизированный, неоднородный в связи с включением волнисто-слоистых слойков глинистого материала зеленоватого цвета. Отмечаются неравномерные слойки обугленного растительного детрита чёрного цвета, придающие тёмный оттенок породе. Видимые признаки нефтенасыщения отсутствуют.
13	пашийский	Песчаник серый, разнозернистый до среднезернистого, алевритистый, пористый, неравномерно глинистый, крепкий, пиритизированный, трещиноватый, неоднородный из-за включений глинистого материала зеленоватого цвета и пирита правильной формы. Присутствуют тонко-волнистые слои обугленного растительного детрита чёрного цвета. Видимые признаки нефтенасыщения отсутствуют.

Для эксперимента №13 выполнялся анализ изменения минерального состава керна. Результаты анализа представлены в таблицах 3.62-3.64. В качестве образцов «до выдержки» использовались фрагменты полноразмерного керна, отобранные в местах выпиливания соответствующих стандартных образцов, участвовавших в эксперименте.

Анализ минерального состава показывает, что каолинит, присутствующий в образцах вблизи начала керновой колонки (таблица 3.62), обнаруживается также в образцах близи ее конца после выдержки (таблица 3.64). Это может указывать на возможный перенос глинистых частиц по колонке с последующим осаждением в образцах в конце керновой модели. Однако нельзя исключить и процессы вторичного осаждения, учитывая, что «до выдержки» и «после выдержки» исследовались разные кусочки керна. При этом стоит отметить, что образцы «до выдержки» были выбраны из мест отбора стандартных образцов, что позволяет рассматривать выявленные изменения как закономерные, а не случайные.

Для наглядной демонстрации отличий в начальных ФЕС образцов керна в первом и втором экспериментах в таблице 3.65 представлен анализ распределения образцов по значениям проницаемости менее 1000 мД и менее 500 мД.

Таблица 3.62 – Анализ минерального состава для образца керна вблизи начала керновой колонки* в эксперименте №13

До выдержки		После выдержки	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Галит	1	Галит	2
Каолинит	2	Кварц	98
Микроклин	6		
Кварц	91		

* - «До выдержки»– полноразмерный керн из соответствующего интервала; «после выдержки» – образец 23 ($k = 2422 \times 10^{-3}$ мкм^2), порядковый № в кернодержателе – 4

Таблица 3.63 – Анализ минерального состава для образца керна ближе к концу керновой колонки** в эксперименте №13

До выдержки		После выдержки	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Галит	2	Галит	1
Кварц	98	Кристобалит	1
		Кварц	98

** - «До выдержки» – полноразмерный керн из соответствующего интервала; «после выдержки» – образец 32 ($k = 754 \times 10^{-3}$ мкм^2), порядковый № в кернодержателе – 15

Таблица 3.64 – Анализ минерального состава для образца керна возле конца керновой колонки*** в эксперименте №13

До выдержки		После выдержки	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Галит	2	Галит	2
Кварц	98	Каолинит	3
		Кварц	95

*** - «До выдержки» – полноразмерный керн соответствующего интервала; после – образец 29 ($k = 296 \times 10^{-3}$ мкм^2), порядковый № в кернодержателе – 18

Таблица 3.65 – Сравнение доли образцов с проницаемостью <1000 мД и <500 мД в экспериментах №12 и №13

Параметр	Эксперимент №12	Эксперимент №13
Среднегармоническая проницаемость k, мД	1354,07	649,34
Доля образцов с k<1000 мД	20%	40%
Доля образцов с k<500 мД	0%	20%

Как видно из таблицы 3.65, начальные значения проницаемости керновых колонок различались почти в два раза. При этом распределение образцов по диапазонам проницаемости показывает, что в первой колонке отсутствуют образцы с k <500 мД, а доля образцов с k <1000 мД составляет всего 20% (см. таблицы 3.59 и 3.65). Во второй колонке доля образцов с k <1000 мД достигает 40%, а с k <500 мД — 20% (см. таблицы 3.60 и 3.65). Как видно из табл. 3.59 и 3.60, существенное снижение проницаемости отмечается именно для образцов с k <1000 мД с тенденцией к усилению эффекта по мере снижения проницаемости. Учитывая упорядочивание образцов по проницаемости в керновых колонках, эти образцы оказываются приуроченными к концевым частям керновых моделей. Большее количество таких образцов в эксперименте №13 создавало условия, при которых глинистые минералы могли «задерживаться» в образцах в конце керновой колонки, что объясняет выраженное снижение проницаемости по сравнению с экспериментом №12.

3.5.6 Выводы по разделу 3.5

В экспериментах проведены оценки изменения проницаемости керновой модели путем измерения индикаторных линий на начальном этапе перед выдержкой и после каждого из двух этапов выдержки с карбонизированной водой. Производился контроль стабильности вязкости используемой карбонизированной воды на каждом этапе для исключения её влияния на оценку изменения проницаемости.

По результатам эксперимента №12 наблюдается небольшой закономерный рост проницаемости после двух этапов выдержки: на 1,7% и 1,3%, соответственно. По результатам эксперимента №13 наблюдается снижение проницаемости после двух этапов выдержки: на 13% и 5%, соответственно.

По результатам анализов проб пластовой воды до эксперимента, после насыщения воды углекислым газом и после выдержки с керном не отмечается интенсивных процессов растворения минералов или осаждения солей, что ожидаемо для исследуемых объектов ввиду отсутствия карбонатного цемента.

Для обоих экспериментов отмечается существенное снижение содержания железа в воде после выдержки. Снижение содержания железа в воде не является признаком осаждения карбоната железа, так как pH воды после эксперимента колеблется в диапазоне от 5 до 5,71, а стабильные карбонаты могут образовываться при значениях pH выше 8,3.

Также для обоих экспериментов наблюдается небольшой согласованный рост содержания хлоридов и ионов калия и натрия после выдержки.

Анализ взаимосвязи изменения ФЕС в экспериментах с характеристиками образцов и их минеральным составом показал, что ключевые риски снижения проницаемости связаны с растворением, переносом и осаждением/переосаждением глинистых минералов в интервалах коллектора с абсолютной проницаемостью менее 1000 мД и усилением эффекта при проницаемости менее 500-800 мД.

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CO_2 С ГОРНОЙ ПОРОДОЙ И ПЛАСТОВОЙ ВОДОЙ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИХ УЧЕТУ ПРИ ЗАКАЧКЕ CO_2

Проведенные лабораторные эксперименты по взаимодействию насыщенной CO_2 пластовой воды с горной породой позволяют предположить возможность протекания ряда геохимических процессов. К основным потенциальным реакциям относятся:

– растворение и осаждение карбонатных минералов;

– окисление пирита;

– растворение или осаждение хлоридов, в частности, галита.

Однако количественное описание указанных реакций и их вклад в изменение состава системы затруднено. Это обусловлено одновременным протеканием нескольких процессов, а также сложностью выделения индивидуальных реакций в условиях минеральной и структурной неоднородности породы.

Цель данной главы – провести углубленный анализ протекающих в экспериментах процессов опираясь на литературные данные и результаты геохимического моделирования проведенных экспериментов.

В разделе 4.1 данной главы представлен обзор литературных данных, описывающих условия протекания указанных реакций, их термодинамические и кинетические особенности. Это позволяет обосновать интерпретацию полученных экспериментальных результатов и выделить ключевые факторы, влияющие на взаимодействие CO_2, пластовой воды и горной породы.

В разделе 4.2 представлена методика геохимического моделирования каждого эксперимента с помощью симулятора PHREEQC. Методика геохимического моделирования, описанная в настоящем исследовании, подробно изложена в работе Климова Д.С. и др. [131] и была реализована при непосредственном участии автора настоящей работы.

4.1 Анализ ключевых процессов в системе «CO_2-порода-пластовая вода»

4.1.1 Процессы с участием карбонатов

Породы-коллекторы, в которые закачивается углекислый газ, содержат целый ряд минералов, реагирующих с водными растворами с разной скоростью. Например, карбонатные породы реагируют гораздо быстрее, чем алюмосиликаты, а глинистые минералы, как правило, более реакционноспособные, чем такие минералы как кварц и полевые шпаты [132]. Следовательно, характер процессов в пласте при закачке CO_2 сильно зависит от кинетических факторов. Некоторые реакции протекают до тех пор, пока реагирующий минерал не придет в равновесие с флюидом в порах, в других реакциях с участием нестабильных компонентов не может быть достигнуто равновесие, что приводит к значительным изменениям порового пространства с течением времени.

Кальцит и доломит - основные карбонатные минералы в осадочных породах. Было проведено множество исследований, направленных на изучение растворения кальцита при разных условиях (t, P, pH, минерализация) [133-138]. Однако исследований кинетики растворения кальцита в условиях высоких давлений и температур, соответствующих пластовым условиям, проведено сравнительно мало [139, 140].

Известно, что растворение углекислого газа в пластовой воде приводит к снижению кислотности среды (pH=3-4). При условии, что pH остается ниже первой константы диссоциации углекислоты, растворенный CO_2 в воде будет доминировать в виде $CO_{2(aq)}$ и H_2CO_3. Однако если протекающие в пласте минеральные реакции приводят к повышению pH выше значения первой константы диссоциации угольной кислоты, то значительное количество растворенного CO_2 перейдет в гидрокарбонаты. При дальнейшем повышении pH в системе будут преобладать карбонаты, что позволит улавливать углекислый газ за счет карбонизации.

Растворение различных карбонатов ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $MnCO_3$, $SrCO_3$) при захоронении CO_2 исследовали в работе [141]. Эксперименты проводились при разных значениях давления CO_2 (50, 100, 150, 200, 250 бар), контроль изменения минерального состава проводился с помощью лазерно-индуцированной спектроскопии на разных промежутках времени (5 мин, 1, 2, 3, 4, 24 часа). Было установлено, что скорость растворения карбонатов зависит от величины pH и времени. При 50 бар признаки растворения $CaCO_3$, $MgCO_3$, $SrCO_3$ были обнаружены через 24 часа. Растворение $MnCO_3$ через 24 часа было обнаружено только при 100 бар. Зависимость растворимости карбонатов от pH было смоделировано с помощью с помощью геохимического симулятора Visual MINTEQ (рисунок 40).

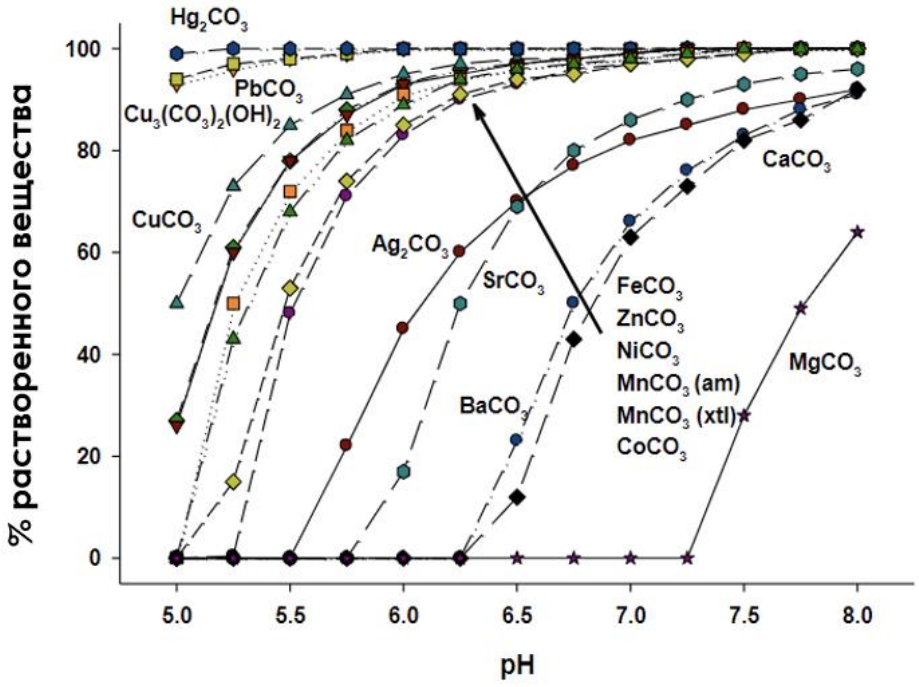


Рисунок 40 – Зависимость растворимости карбонатов от pH [141]

Зависимость скорости растворения от pH исследовали в работе [142]. С увеличением pH скорость резко понижается в интервале от 2 до 5. В интервале pH от 5 до 10 наблюдается почти постоянная скорость растворения, которая не зависит от значения pH. Экспериментально подтверждено изменение скорости растворения карбонатов в зависимости от их вида. Несмотря на то, что

растворение карбонатов имеет одинаковый механизм, можно построить ряд уменьшения скорости растворения исследуемых карбонатов: $CaCO_3$> $FeCO_3$> $MnCO_3$> $MgCO_3$.

В кислой среде, возникающей вследствие растворения CO_2, растворение карбонатов описывается следующими реакциями:

$$MCO_3 + H^+ \xrightarrow{k_1} M^{2+} + HCO_3^- \quad (17)$$

$$MCO_3 + H_2CO_3^{*1} \xrightarrow{k_2} M^{2+} + 2HCO_3^- \quad (18)$$

$$MCO_3 \xrightarrow{k_3} M^{2+} + CO_3^{2-} \quad (19)$$

Следовательно, скорость растворения карбонатов определяется уравнением:

$$r = k_1 \times \alpha_{H+} + k_2 \times \alpha_{H2CO3}^{*} + k_3 \quad (20)$$

В работе Пенга и др. [139] проводились эксперименты по изучению процесса растворения кальцита в карбонизированной воде (CO_2 + H_2O) при 4 температурах в диапазоне от 323 до 373 К при давлениях в диапазоне от 6 до 13,8 МПа.

Авторы сравнили полученные результаты с другими исследованиями. К примеру, в работе [143] скорость растворения при Т = 373 К и Р = 5,0 МПа составила 6×10^{-4} моль×м$^{-2}$×с$^{-1}$, в то время как в исследовании [139] скорость растворения при той же температуре и Р=6 МПа составила $8{,}2 \times 10^{-4}$ моль×м$^{-2}$×с$^{-1}$. Следовательно, при увеличении парциального давления CO_2 скорость растворения кальцита увеличивается. Однако, при увеличении давления на 10 атм pH снижается только на 0,03 единицы (при температуре Т=373 К), что не может быть причиной такого значительного увеличения скорости. По результатам дополнительных исследований и анализа других исследований авторы работы [143] установили, что объяснение более высокой скорости при повышении давления связано с устранением сопротивления массопереносу.

[1] $H_2CO_3^*$ - сумма молекул $CO_{2(aq)}$ и угольной кислоты H_2CO_3.

4.1.2 Процессы осаждения и растворения пирита

В осадочных породах, подходящих для захоронения CO_2, встречаются также сульфиды, чаще всего пирит. Растворение пирита может способствовать увеличению осаждения сидерита $FeCO_3$ и анкерита $Ca(Fe, Mg, Mn)(CO_3)_2$. Окисление пирита может привести к образованию серной кислоты, что способствует снижению pH до значений ниже, чем значения pH при закачке CO_2.

Осаждение сидерита при закачке CO_2 объясняется взаимодействием углекислого газа с гематитом (Fe_2O_3) и гетитом (FeO(OH)) в присутствии оксида серы или сульфат-ионов [144].

$$Fe_2O_3 \text{ (гематит)} + 2CO_2 + SO_2 + H_2O = 2FeCO_3 \text{ (siderite)} + H_2SO_4 \qquad (21)$$

Некоторые авторы [145, 146] проводили эксперимент по исследованию взаимодействия гематита и гетита со сверхкритическим CO_2 и водным раствором, содержащим 1М хлорида натрия NaCl. Эксперимент проводился в ячейке Диксона при температуре 150°С и 30 МПа. Было установлено, что при данных условиях происходит образование сидерита и пирита за 576 (24 дня) часов для гетита и за 611 (25,5 дней) часов для гематита.

При низких значениях pH (pH=3-4) скорость растворения гетита не была определена, при нейтральном pH скорость растворения составила 10^{-8} моль/м^2/с, что значительно быстрее, чем скорость растворения гематита при тех же условиях: 10^{-15} моль/м^2/с. При низких значениях pH скорость растворения гематита составила около 10^{-9} моль/м^2/с.

В другом эксперименте при более низких температурах и давлении (70°С и 100°С; 8,2-8,3 МПа) исследовались процессы взаимодействия железосодержащих минералов со сверхкритическим CO_2 [147]. Эксперименты проводились в двух типах реакторов: в микрореакторе, позволяющем проводить инфракрасную спектроскопию, и в стандартном реакторе. Источниками железа служили следующие минералы: гетит, гематит, ферригедрит, оксигидроксид железа, монтмориллинит. Помимо сверхкритического углекислого газа в реакционную систему подавался раствор воды с хлоридом натрия и оксид сульфата (IV) SO_2. Растворение минералов, восстановление железа и

последующее осаждение сидерита происходило в очень короткие сроки (<1 часа). В эксперименте без участия оксида сульфата (IV) SO_2 наблюдалось образование гематита за 15 дней и сидерита за 60 дней [148].

Механизмы окислительного растворения пирита кислородом O_2 подробно изучались многими исследователями, но точный механизм процесса не установлен. Вероятно, процесс окисления пирита включает в себя несколько этапов, поскольку сера окисляется из дисульфида S^-(-I) в сульфат SO_4^{2-}(+VI) [149-151]:

$$FeS_2 + 3.5O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (22)$$

$$Fe^{2+} + 0.25O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 0.5H_2O \quad (23)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad (24)$$

В процессе, описываемом реакцией (22), происходит окисление серы пирита до сульфатной формы, тогда как железо высвобождается в раствор в виде ионов Fe^{2+}. Под воздействием растворенного кислорода двухвалентное железо далее окисляется до Fe^{3+} согласно реакции (23). В средах с относительно высоким значением pH образующийся Fe^{3+} осаждается в форме гидроксида железа $Fe(OH)_3$ (24). Однако в кислых растворах вследствие повышенной растворимости гидроксида концентрация трехвалентного железа возрастает. При этом основным окислителем пирита становится уже не кислород, а Fe^{3+}, что приводит к протеканию реакции (25):

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (25)$$

Описанные реакции формируют взаимосвязанный цикл превращений железа: на одной стадии Fe^{2+} окисляется кислородом до Fe^{3+}, а на другой Fe^{3+} участвует в окислении пирита и восстанавливается до Fe^{2+}. Многократное повторение этих превращений поддерживает процесс окисления пирита в течение длительного времени.

В исследовании [152] изучалось влияние pH на скорость протекания реакции (22) при постоянной температуре 25°C. Установлено, что в кислой среде окисление Fe^{2+} происходит крайне медленно, тогда как повышение pH приводит к резкому увеличению скорости процесса (рисунок 41).

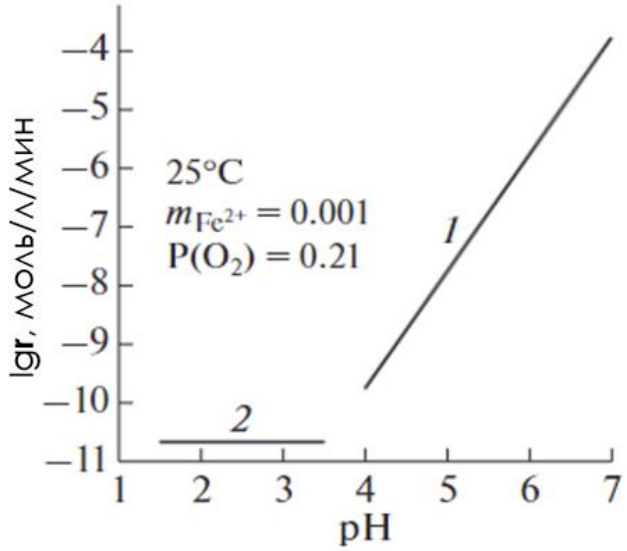


Рисунок 41 – Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} от pH [152]

В исследовании [153] предлагается механизм растворения пирита рассматривается как процесс, состоящий из нескольких этапов: (1) растворение пирита, в результате которого в раствор выделяются разные формы Fe и S; и (2) взаимодействие между растворенными формами Fe и S, поверхностью пирита и кислородом. Предполагается, что в процессе (1) при заданных условиях высвобождается только одна пара форм Fe и S. Эта пара выбирается из восьми возможных пар форм Fe и S, а именно: Fe^{2+} и Fe^{3+} для железа Fe, и $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ и SO_3^{2-} для видов S. На этапе (2) множество реакций между ионами железа, сульфид-иона, кислорода и поверхностью пирита.

Стоит подчеркнуть, что растворение CO_2 само по себе не вызывает окисления пирита, поскольку углекислый газ повышает кислотность среды (pH около 3–4), но не является окислителем. Для окисления пирита необходимы активные окислители, такие как кислород O_2 и трехвалентное железо Fe^{3+}. Однако в пластовых условиях, особенно в глубоких и малопроницаемых коллекторах, концентрация кислорода обычно крайне низка или отсутствует из-за восстановительной среды, а Fe^{3+} в растворимой форме тоже присутствует в незначительных количествах, поскольку быстро осаждается в виде гидроксидов. В таких анаэробных условиях нитраты (NO_3^-) могут выступать в роли альтернативных окислителей пирита, особенно при pH от нейтрального до слабо

щелочного (около 6–8), что благоприятствует активности нитратредуцирующих микроорганизмов и позволяет протекать окислению пирита без участия кислорода. Таким образом, окисление пирита в пластовых условиях возможно только при наличии соответствующих окислителей и определенных геохимических и биологических факторов, в том числе доступности нитратов в анаэробной среде.

4.1.3 Процессы осаждения или растворения галита

Исследований, направленных на изучение кинетики осаждения/растворения хлоридов, практически нет. Известно, что хлориды натрия и калия являются хорошо растворимыми в водной и кислой среде солями. Однако на практике в пластовых условиях именно осаждение хлоридов является причиной снижения пористости и проницаемости пласта ухудшения приемистости скважин, в том числе вызывает проблемы эксплуатации внутрискважинного оборудования. Изучению этой проблемы посвящено множество исследований.

В работе Мири и др. [154] во время хранения или закачки CO_2 в соленый водоносный горизонт пластовая вода испаряется, и молярная доля воды в потоке CO_2 увеличивается. По данным Цинара и др. [155], по мере испарения концентрация растворенной соли в рассоле увеличивается, и когда концентрация соли превышает предел растворимости, избыток соли выпадает в осадок из водной фазы. Этот эффект приводит к ухудшению приемистости вокруг нагнетательных скважин и, как следствие, к уменьшению пористости и ухудшению проницаемости пласта.

При исследовании процесса фильтрации жидкого CO_2 при разных скоростях закачки через образцы керна, насыщенные водным раствором хлорида натрия, авторами работы [155] были получены следующие выводы:

- Пористость и проницаемость снижаются по мере увеличения минерализации. Увеличение минерализации приводит к снижению растворения CO_2 в пластовой воде, что способствует снижению остаточной воды в порах вблизи ствола скважины и проблемам солеотложения.

- Увеличение скорости закачки CO_2 в водоносные горизонты приводит к увеличению солеотложений.

4.2 Геохимическое моделирование лабораторных экспериментов

Моделирование выполнялось в гидрогеохимическом пакете (симуляторе) PHREEQC [132, 157]. В симуляторе реализовано несколько моделей водной фазы (раствора). С использованием любой из этих моделей программа позволяет рассчитать состав водной фазы и индексы насыщения растворенных компонентов, химические и фазовые равновесия, поверхностное комплексообразование и ионообменные равновесия, а также учитывать в расчетах перенос молей реагентов, кинетически контролируемые реакции, перемешивание растворов, изменение давления и температуры.

Моделирование в PHREEQC основано на принципе химического равновесия. Учитываются такие факторы, как концентрации ионов в растворе, pH, redox-потенциал, минеральные и газовая фазы, различные взаимодействия с растворами. Наличие в программном комплексе базы данных с термодинамическими параметрами позволяет с помощью методов линейной алгебры и численных методов рассчитать все возможные физико-химические взаимодействия, которые могут происходить с заданными пользователем начальными растворами и минералами.

Задача гидрогеохимического моделирования в PHREEQC состояла в воспроизведении и интерпретации полученных результатов лабораторных экспериментов применительно к физико-химическим процессам, протекающим в пластовых условиях. При этом используемые в качестве контрольных данных параметры химического состава воды и минерального состава образцов пород соответствовали атмосферным условиям. На рисунке 42 на примере экспериментов раздела 3.3 представлена схема методики моделирования, состоящая из пяти последовательных этапов [131].

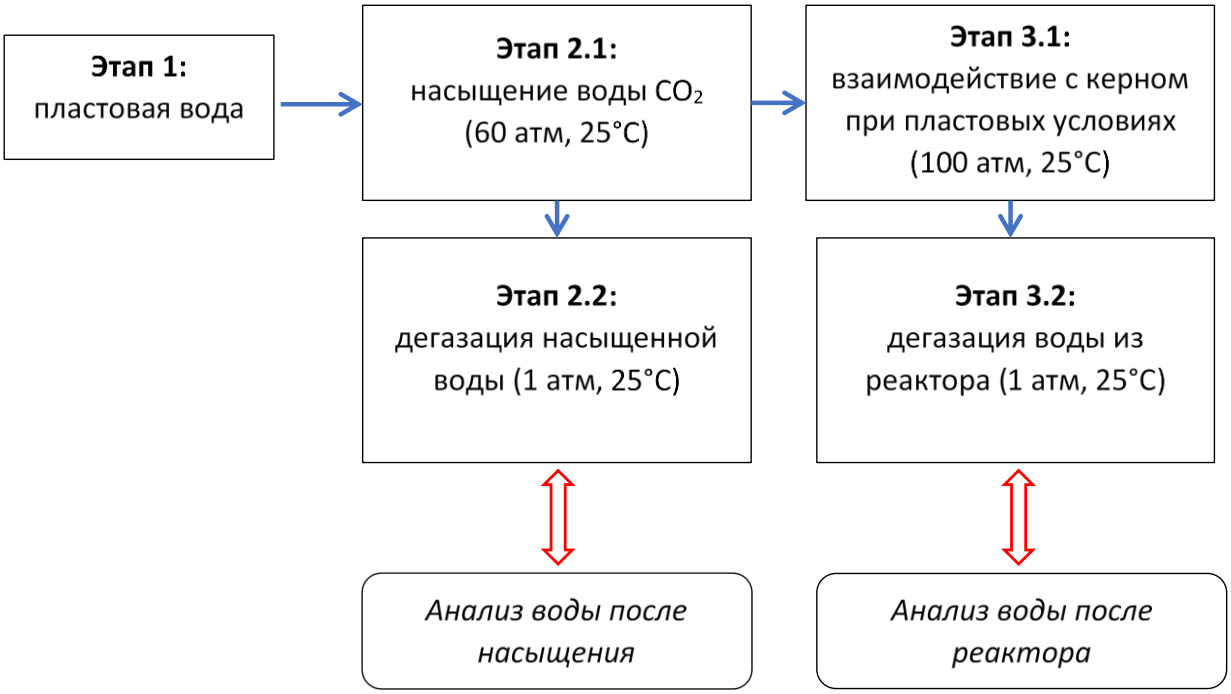


Рисунок 42 – Схема поэтапного моделирования экспериментов в системе «CO_2-пластовая вода-горная порода» [131]

На этапе 1, используя необходимые ключевые слова, в программную оболочку симулятора задается состав пластовой воды, полученный при анализе пластовой воды отобранной на скважине. На данном этапе также задается начальный pH воды.

На этапе 2.1 моделировалось взаимодействии пластовой воды с углекислым газом в ячейке рекомбинации при давлении 60 бар (выше давления насыщения при газосодержании 12 $м^3/м^3$, см. раздел 3.1) и 25°C. Цель данного этапа – получить состав карбонизированной воды после насыщения пластовой воды в ячейке рекомбинации.

На этапе 2.2 моделировалась дегазация состава воды, полученной на этапе 2.1. Полученный на этом этапе состав дегазированной воды должен соответствовать составу воды, который определяется в лаборатории после (в таблицах экспериментов в разделах 3.2-3.6 этот состав указывается в столбце «Вода после насыщения»).

На этапе 3.1 моделировалось изменение состава пластовой воды и минерального состава породы при пластовых условиях, то есть при температуре и давлении, при которых осуществляется выдержка образцов керна и карбонизированной воды в реакторах.

На этапе 3.2 моделировался состав водного раствора, соответствующий воде в реакторе при термобарических условиях эксперимента. Для сравнения с лабораторным анализом воды моделировалась его дегазация в процессе сепарации и отбора пробы для анализа. В процессе дегазации не только снижалось содержание гидрокарбонат-ионов в растворе за счет выделения CO_2 в газовую фазу, но и происходили дополнительные процессы растворения/осаждения минералов с изменением компонентного состава воды.

Таким образом, этапы 2.1 и 3.1 позволяют с помощью моделирования оценить изменение состава пластовой воды на соответствующих этапах экспериментов при пластовых условиях; а этапы 2.2. и 3.2 соответствуют составам пластовой воды, которые определяются по данным анализа в лаборатории. Такой подход позволяет не только воспроизводит итоговые результаты экспериментов, но и отражает тенденции поведения состава раствора на каждом из этапов. В частности, раздельно выявляются закономерности изменений минерального состава и pH раствора после взаимодействия с образцами пород в пластовых условиях (реактор, 100 атм) и на стадии дегазации и подготовки пробы (1 атм, контакт с воздухом). В условиях разрабатываемой залежи этап 3.1 соответствует взаимодействию закачанного в пласт CO_2 с пластовой водой и породой коллектора, этап 3.2 – поведению водного раствора в стволе и на устье скважины по мере снижения давления.

В качестве примера данных, получаемых при гидрогеохимическом моделировании в таблице 4.1 представлены результаты моделирования этапов 3.1 и 3.2 для эксперимента №1, описанного в разделе 3.3.

Таблица 4.1 – Сравнение экспериментального, модельного (этап 3.1) и модельного дегазированного (этап 3.2) составов воды после взаимодействия с минералами для эксперимента №1 [131]

Компоненты	**Гибридный начальный состав*, мг/л**	**Эксперимен-тальный состав**, мг/л**	**Итоговый модельный состав (этап 3.1), мг/л**	**Итоговый модельный дегазированный состав (этап 3.2), мг/л**
HCO_3^-	22 429	1 175	28 531	295
SO_4^{2-}	794	731	794	794
Cl^-	170 141	163 648	173 684	171 983
Ca^{2+}	14 035	15 006	18 043	16 869
Mg^{2+}	4 499	4 690	4 496	4 494
Na^++K^+	115 743	113 121	112 841	111 738
Железо общее, мг/дм^3	17,59	31,95	17,59	17,59
pH	2,74	5,96	3,87	5,13

* – начальный состав пластовой воды со скорректированным содержанием гидрокарбонат-ионов на пластовые условия по результатам моделирования этапа 2.1 (см. рисунок 42)

** - состав воды после выдержки породы и карбонизированной воды, полученный по результатам анализов в лаборатории

По описанной выше методике было проведено геохимическое моделирование экспериментов, описанных в разделах 3.2-3.6.

Для эксперимента №1 по результатам моделирования на стадии контакта минералов с насыщенным CO_2 раствором (этап 3.1) происходит активное растворение кальцита и галита, также прогнозируется растворение каолинита. На стадии дегазации (этап 3.2) активно идут обратные процессы осаждения галита и кальцита. Мусковит на обоих этапах имеет тенденцию к осаждению, причем более интенсивно на стадии контакта породы с насыщенным CO_2 раствором при пластовых условиях (этап 3.1). Пирит, напротив, интенсивно растворяется только на стадии дегазации (этап 3.2), выделяя в раствор железо и сульфат-анионы. Существенных изменений по кварцу не отмечается.

Для эксперимента №2 с песчаником из нефтенасыщенного интервала также были получены результаты, подтверждающие активное растворение кальцита на этапе 3.1, выпадение галита на этапе 3.2.

Для эксперимента №3 с «псевдопокрышкой» были подтверждены процессы растворения пирита, кальцита, галита и снижение pH среды до значения 2,98. На стадии дегазации начинается процесс осаждения галита, а процессы растворения пирита и кальцита продолжаются, но при этом отмечается осаждение доломита.

В эксперименте №4 по данным лабораторных анализов прогнозировалось выпадение кальцита, однако было отмечено, что такое снижение содержания гидрокарбонатов в воде после выдержки должно быть результатом изменения температурного режима эксперимента. Данный вывод был подтвержден при геохимическом моделировании, по результатам которого при пластовых условиях прогнозируется процесс растворения кальцита, а также подтверждаются процессы растворения пирита, галита и снижение pH до ≈3. При моделировании стадии дегазации пластовой воды были спрогнозированы процессы выпадения доломита, кальцита и галита.

В эксперименте №5 при моделировании стадии контакта карбонизированного водного раствора с минералами при пластовых условиях происходит растворение небольшого количества кальцита, доломита и гипса; повышается содержание гидрокарбонат-ионов, кальция, магния и сульфатов. На стадии дегазации заметны процессы осаждения галита, кальцита, а также дорастворения доломита.

Результаты геохимического моделирования эксперимента №6 показали хорошую согласованность с экспериментальными данными по составу воды после взаимодействия карбонизированной пластовой воды с керном. Моделирование подтверждает протекание процессов растворения карбонатных минералов (кальцита и доломита), а также осаждение галита на стадии дегазации. Кроме того, результаты моделирования согласуются с ростом концентрации сульфат-ионов, зафиксированным в экспериментальных данных.

По результатам геохимического моделирования для эксперимента №8 подтверждается, что рост содержания гидрокарбонат-ионов в воде после выдержки в основном связан с растворением CO_2 и диссоциацией угольной кислоты, при этом значимых процессов растворения карбонатных минералов не выявлено. Изменения концентраций ионов кальция и магния могут указывать на участие глинистых минералов в процессах взаимодействия с карбонизированным раствором: моделирование допускает растворение гидрослюд и осаждение магнийсодержащих силикатов, в частности клинохлора. Согласованный рост концентраций хлорид-ионов и ионов натрия и калия после эксперимента подтверждается моделированием как результат растворения галита и сопровождается увеличением общей минерализации воды. Существенных изменений содержания железа в растворе моделирование не прогнозирует, что согласуется с отсутствием пирита в составе керна.

По результатам геохимического моделирования эксперимента №9 подтверждается рост содержания гидрокарбонат-ионов в воде как следствие растворения CO_2 и диссоциации угольной кислоты, при отсутствии значимого вклада кальцийсодержащих минералов. Моделирование также указывает на согласованный рост концентраций сульфат-ионов и общего железа, что согласуется с процессом растворения пирита и подтверждается результатами анализа минерального состава керна и появлением водорода в растворенном газе. Увеличение содержания хлорид-ионов и ионов натрия в воде по результатам моделирования связано с процессами растворения галита, при этом наличие галита в анализах керна после эксперимента может быть обусловлено неоднородностью кернового материала. Появление клинохлора в минеральном составе керна после эксперимента по данным моделирования может быть связано как с его осаждением, так и с исходным присутствием в образцах.

По результатам геохимического моделирования эксперимента №10 установлено, что рост содержания гидрокарбонат-ионов в воде после выдержки обусловлен не только растворением CO_2 и диссоциацией угольной кислоты, но также может быть связан с растворением доломита, присутствие которого

выявлено в составе керна до эксперимента. Согласованный рост концентраций сульфат-ионов и общего железа в воде по результатам моделирования указывает на растворение железосодержащих минералов; данный эффект может быть обусловлен как растворением пирита, так и сидерита, обнаруженного в составе керна, что допускается с учётом неоднородности распределения форм железа в образцах. Изменение содержания хлорид-ионов и ионов натрия в воде моделированием связывается с процессами растворения галита, при этом наличие галита в составе керна после эксперимента не противоречит экспериментальным данным и может быть обусловлено неоднородностью кернового материала. Моделирование также подтверждает растворение доломита, сидерита и кристобалита.

По результатам моделирования эксперимента №11 удается достаточно близко воспроизвести изменения состава воды после эксперимента. Моделирование подтверждает небольшое увеличение содержания гидрокарбонат-ионов, увеличение концентрации хлорид-ионов, а также ионов калия и натрия, что согласуется с растворением соответствующих минералов (галита и силикатов) в модели. Согласованный рост сульфат-ионов воспроизводится за счет растворения гипса, хотя его количество в керне очень мало и может не фиксироваться лабораторными измерениями. Значительное снижение содержания железа в воде моделируется как осаждение железа в виде оксидов (например, гематита). Модельные расчеты также показывают перераспределение магний- и калийсодержащих минералов: небольшое растворение слюд (мусковита), полное растворение микроклина и клинохлора, осаждение гидрослюды и каолинита.

Таким образом, поэтапная методика моделирования взаимодействия «пластовая вода – CO_2 – порода» (рисунок 42) с применением гидрогеохимического симулятора PHREEQC позволила с хорошей точностью воспроизводить экспериментальные результаты и анализировать соответствующие им физико-химические явления.

4.3 Обобщенные выводы по результатам анализа геохимических процессов в экспериментах

Приведенный в предшествующих разделах анализ геохимических процессов в системе «CO_2-пластовая вода-порода» позволяет сделать ряд важных выводов.

Проведенные эксперименты охватывают широкий спектр литологических типов:

1) отложения нижнего карбона: терригенные песчаники с карбонатным цементом (водо- и нефтенасыщенные), песчаники с углистыми включениями, псевдопокрышка, карбонатные породы (водо- и нефтенасыщенные);

2) девонские отложения: глинистые терригенные породы (пиритизированные и непиритизированные), покрышка.

В таблице 4.2 приведена сводная информация по экспериментам с дробленым керном.

1. Геохимические процессы для терригенных пород с карбонатным цементом (нижний карбон, тульско-бобриковский горизонт) при взаимодействии с пластовой водой, насыщенной CO_2, близки к процессам для карбонатных пород. Основным эффектом является растворение кальцита (и доломита), что подтверждается согласованным ростом содержания гидрокарбонат-ионов и кальция (магния) в составе воды (эксперименты №№1-2, 5-6).

Для данных пород также отмечаются процессы растворения и переосаждения галита, проявляющиеся в изменениях концентраций хлорид-ионов и ионов натрия и калия в воде. Изменения минерального состава керна не всегда однозначно согласуются с изменениями состава воды, что объясняется неоднородностью кернового материала и использованием разных фрагментов керна для анализов до и после эксперимента.

Таблица 4.2 – Сводная информация об экспериментах по исследованию геохимических процессов в системе «CO_2-пластовая вода-дробленая порода»

Литология/тип керна	Горизонт	Основные минералы	Изменение состава воды	Изменение минерального состава	Основные процессы (результаты анализов + уточнение по результатам моделирования)	
					При пластовых условиях	При дегазации
1	2	3	4	5	6	7
Терригенная порода с карбонатным цементом из водонасыщенного интервала	тульско-бобриковский	Кварц, глинистые (мусковит, каолинит), карбонатный цемент (кальцит)	Согласованный рост гидрокарбонатов и Ca^{2+}, Mg^{2+}; снижение Cl^-, $Na^+ + K^+$ восстановление pH	Увеличение доли галита, появление пирита, снижение доли кальцита	Растворение кальцита и галита	Обратное осаждение кальцита и галита
Терригенная порода с карбонатным цементом из нефтенасыщенного интервала	тульско-бобриковский	Кварц, глинистые (каолинит), карбонатный цемент (кальцит)	Согласованный рост гидрокарбонатов и Ca^{2+}, Mg^{2+}; снижение Cl^-, $Na^+ + K^+$ восстановление pH	Появление галита, снижение доли кальцита	Растворение кальцита и галита	Обратное осаждение кальцита и галита
Аргиллиты с включениями алевролитов – «псевдопокрышка»	тульско-бобриковский	Кварц, глинистые (каолинит), пирит, галит	Согласованный рост гидрокарбонатов и Ca^{2+}, Mg^{2+}; ионов SO_4^{2-} и общего железа; интенсивный рост ионов Cl^- и $Na^+ + K^+$; снижение pH	Увеличение доли пирита, галита, появление гипса	Интенсивные процессы растворения галита, пирита, образование гипса, подкисление среды	Обратное осаждение галита, окисление пирита, кальцита
Терригенная порода с углистыми включениями	тульско-бобриковский	Кварц, глинистые (каолинит), кальцит, пирит	Согласованный рост ионов SO_4^{2-} и общего железа; интенсивный рост ионов Cl^- и $Na^+ + K^+$; снижение pH	Снижение доли кальцита, появление гипса, галита	Интенсивные процессы растворения галита, пирита, кальцита, подкисление среды	Осаждение доломита, кальцита, галита
Карбонатная порода из водонасыщенного интервала	турнейский ярус	Кальцит	Согласованный рост гидрокарбонатов и Ca^{2+}, Mg^{2+}; снижение Cl^-, $Na^+ + K^+$	Снижение доли кальцита, появление галита	Растворение кальцита, доломита и гипса	Осаждение галита, кальцита, дорастворение доломита
Непиритизированная глинистая терригенная порода из водонасыщенного интервала	кыновский	Кварц, глинистые минералы (клинохлор, слюда, гидрослюда, каолинит), галит	Рост гидрокарбонатов; рост ионов SO_4^{2-}; рост Cl^-, $Na^+ + K^+$	Снижение доли глинистых минералов, галита	Растворение гидрослюд и осаждение клинохлора, растворение галита, нет интенсивных процессов с другими минералами	Обратное осаждение галита

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6	7
Пиритизированная глинистая терригенная порода из водонасыщенного интервала	кыновский	Кварц, глинистые (каолинит), пирит	Рост гидрокарбонатов; согласованный рост ионов SO_4^{2-} и общего железа; рост $Na^+ + K^+$	Снижение доли пирита, появление галита	Растворение пирита, растворение галита, нет интенсивных процессов с другими минералами	Не прогнозируется обратное осаждение галита
Пиритизированная глинистая терригенная порода из водонасыщенного интервала	пашийский	Кварц (и кристобалит), глинистые (клинохлор), доломит, сидерит	Согласованный рост гидрокарбонатов и Ca^{2+}; ионов SO_4^{2-} и общего железа, рост $Na^+ + K^+$	Появление галита	Растворение доломита, галита, сидерита, кристобалита, клинохлора	Обратное осаждение галита, клинохлора
Покрышка	кыновский	Кварц, глинистые (слюда, гидрослюда, каолинит, микроклин, клинохлор), галит	Рост гидрокарбонатов, рост Cl^-, $Na^+ + K^+$, снижение общего железа, восстановление pH до нейтрального	Снижение доли глинистых минералов, появление галита	Перераспределение глинистых минералов: растворение мусковита, клинохлора и микроклина, выпадение гидрослюды и каолинита; адсорбция железа на глинистых минералах, возможно образование гематита; растворение гипса	Обратное осаждение галита

2. Для водонасыщенных и нефтенасыщенных интервалов одного горизонта не выявлено существенных различий в характере протекающих геохимических процессов, что свидетельствует об отсутствии значимого влияния остаточных углеводородов на взаимодействие карбонизированной воды с карбонатным цементом (эксперименты №№1-2, 5-6)

3. В экспериментах с песчаниками с углистыми включениями и с псевдопокрышкой (нижний карбон, тульско-бобриковский горизонт) наблюдались сильное снижение pH (повышение кислотности воды), интенсивные признаки растворения галита, пирита, образование гипса и появление водорода в газовой фазе.

4. Эксперименты с карбонатными породами (нижний карбон, турнейский ярус) подтвердили их высокую реакционную способность при контакте с пластовой водой, насыщенной диоксидом углерода. Основным геохимическим процессом является интенсивное растворение карбонатных минералов (кальцита, доломита), сопровождающееся ростом концентрации гидрокарбонат-ионов, кальция и магния в составе воды.

Даже после выдержки и частичной дегазации значения pH пластовой воды остаются ниже 7, что указывает на отсутствие условий для образования устойчивых карбонатов, формирование которых возможно при pH выше 8,3. Таким образом, процессы карбонизации в исследуемых условиях не приводят к фиксации CO_2 в виде стабильных карбонатных фаз.

5. Глинистые песчаники девонских отложений отличаются сложным и неоднородным составом по глинистым минералам. При закачке в пласт CO_2 отмечается быстрое взаимодействие с карбонизированной пластовой водой, приводящее к растворению и переосаждению глинистых минералов – в первую очередь, микроклина, клинохлора, каолинита. Для правильной идентификации возможных геохимических процессов необходимо выделение зон неоднородности минерального состава дифференцированным геохимическим моделированием.

4.4 Рекомендации для учета при планировании и мониторинге закачки в пласт CO_2

На основе полученных результатов были сформулированы рекомендации в отношении планирования и мониторинга закачки CO_2 в терригенные и карбонатные коллекторы:

1. Для отложений нижнего карбона при снижении давления и обратной дегазации карбонизированной воды по комплексу экспериментов и геохимического моделирования прогнозируется выпадение осадков, преимущественно галита. С точки зрения эксплуатации залежи это означает наличие высоких рисков солеотложений на насосном и другом внутрискважинном, а также устьевом оборудовании. А также, возможно, в призабойных зонах добывающих скважин.

2. Ключевой фактор, определяющий возможное влияние процессов с глинистыми минералами для кыновского и пашийского горизонтов – распределение проницаемости в зоне закачки CO_2. В зонах повышенных проницаемостей (абсолютная проницаемость по газу 1000 мД и более) следует ожидать преимущественного растворения глинистых минералов и их переноса с пластовым флюидом. Для зон меньшей проницаемости (менее 1000 мД, с усилением эффекта при проницаемости менее 500-800 мД) характерно преобладающее переосаждение и «оседание» глинистого материала, вызывающего кольматацию и снижение проницаемости на десятки процентов.

Количественные оценки возможного снижения проницаемости в экспериментах составили около 20% на временах около 1 месяца, с постепенным затуханием эффекта.

3. В отличие от галита, процессы переосаждения глинистых минералов не имеют однозначной зависимости от давления при пластовой температуре. Но их также можно контролировать, проводя мониторинг изменения состава добываемой воды (по комплексному анализу содержания ионов натрия+калия, магния, кальция, хлоридов) и анализируя результаты с применением многовариантного гидрогеохимического моделирования.

4. При проектировании подземной закачки CO_2 в терригенные пласты девонских отложений для анализа возможного влияния изменений ФЕС, вызванных геохимическими процессами, рекомендуется проведение анализа чувствительности на гидродинамической модели с детализацией зон по проницаемости и минеральному составу. Вариации подлежат пороговая проницаемость для проявления эффектов кольматации при переосаждении глинистого материала (в экспериментах – 500-1000 мД), степень снижения проницаемости (в эксперименте – около 20% суммарно в течение месяца), скорость затухания эффекта (в эксперименте относительное снижение проницаемости во вторые 2 недели ослабилось в 2-2,5 раза по сравнению с первыми двумя неделями). Глинистые минералы, подверженные растворению и переосаждению, можно приближенно учитывать в симуляторе без включения геохимических расчетов – как растворимые в воде компоненты твердой фазы, переосаждение которых оказывает влияние на ФЕС коллектора.

5. Процессы растворения и переосаждения / переформирования глинистых минералов отмечаются не только для коллекторов, но и для покрышки кыновского и пашийского горизонтов. Для обоих типов пород рекомендуется исследование влияния геохимических процессов на их механико-прочностные характеристики.

6. В экспериментах с покрышкой отмечается рост pH пластовой воды при взаимодействии силикатных минералов с карбонизированной водой. Повышение pH может создавать условия для образования вторичных карбонатов. Карбонизация при контакте CO_2 с покрывающими породами оказывает положительный эффект с точки зрения надежности захоронения CO_2. Протекание карбонизации вблизи нагнетательной скважины, напротив, может оказать негативный эффект на приемистость скважин.

7. В экспериментах с глинистыми терригенными песчаниками для галита характерны типичные процессы растворения в карбонизированной пластовой воде при пластовых условиях с переосаждением по мере снижения давления вблизи и в стволах добывающих скважин. Возможные изменения

проницаемости (в сторону увеличения) оцениваются первыми процентами. Риски существенного ускорения солеотложений на оборудовании также незначительны, в первую очередь, из-за малого содержания галита в породе этих горизонтов (и, возможно, вторичного характера его появления в керновом материале).

Тем не менее, при реализации закачки CO_2 рекомендуется мониторинг возможных процессов переосаждения галита путем контроля изменения содержания хлоридов и ионов натрия-калия в пробах добываемой воды.

8. Пластовые взаимодействия карбонизированной воды в глинистых песчаниках и ее постепенная дегазация по мере снижения давления в призабойных зонах не приводят к существенному восстановлению pH. Поэтому риски коррозионных процессов в стволах добывающих скважин остаются высокими. Исследования коррозионной стойкости и эффективности мер по предотвращению коррозии следует проводить для значений pH 3,5-3,7.

4.5 Выводы по главе 4

Взаимодействие насыщенной CO_2 пластовой воды с горной породой сопровождается множеством одновременных геохимических реакций, включая растворение и осаждение карбонатных минералов, окисление пирита, а также изменения в состоянии хлоридов. Это затрудняет количественное определение вклада каждой отдельной реакции в общие изменения состава и свойств пласта.

Карбонатные минералы (кальцит, доломит и др.) активно реагируют с углекислым газом, особенно при пониженном pH (около 3-4), обусловленном растворением CO_2 в пластовой воде. Скорость растворения карбонатов зависит от pH, давления и времени, а также от вида карбоната. При повышении pH формируются карбонаты, способствующие улавливанию CO_2 через минерализацию.

Окисление пирита дополнительно снижает pH среды, что может усилить растворение минералов. В результате реакции окисления пирита образуется Fe^{3+}, который при дальнейшем окислении до Fe^{3+} способствует циклическому окислению пирита. Скорость окисления пирита сильно зависит от pH и

температуры. Взаимодействие CO_2 с железосодержащими минералами (гематит, гетит) может привести к образованию сидерита и пирита. Однако, инициирование процесса растворения пирита требует наличия окислителя (O_2, Fe^{3+}). Само по себе растворение углекислого газа в воде не является причиной окисления пирита, кислая среда, образующаяся при диссоциации угольной кислоты, способствуют ускорению процесса окисления пирита в присутствии окислителей (O_2, Fe^{3+}). Однако, есть некоторые исследования, в которых сообщается, что возможно окисление пирита в анаэробной среде нитрат-ионами NO_3^- в присутствии нитратредуцирующих бактерий.

Хлориды, например, галит при повышенной минерализации пластовой воды склонны к осаждению, что негативно влияет на пористость и проницаемость пласта, ухудшая приемистость скважин и вызывая эксплуатационные проблемы. Увеличение скорости закачки CO_2 способствует интенсивности солеотложений за счет уменьшения растворимости CO_2 в насыщенной минералами воде и испарения воды из пласта.

Характер и скорость протекания всех рассмотренных реакций сильно зависят от пластовых условий – температуры, давления, pH и состава воды. Учет кинетики реакций, в том числе ограничения массопереноса, необходим для корректного моделирования и прогнозирования изменений в пласте при закачке CO_2.

При геохимическом моделировании экспериментов было подтверждено протекание описанных выше ключевых процессов, которые наблюдаются и прогнозируются по результатам анализа воды и керна.

Геохимическое моделирование экспериментов позволяет не только воспроизводить итоговые результаты экспериментов, но и отражает тенденции поведения состава раствора на каждом из этапов. В частности, раздельно выявляются закономерности изменений минерального состава и pH раствора после взаимодействия с образцами пород в пластовых условиях (реактор, ~100 атм) и на стадии дегазации и подготовки пробы (1 атм, контакт с воздухом). В условиях разрабатываемой залежи этап 3.1 соответствует взаимодействию

закачанного в пласт CO_2 с пластовой водой и породой коллектора, этап 3.2 – поведению водного раствора в стволе и на устье скважины по мере снижения давления.

Гидрогеохимическое моделирование является обязательным инструментом для исследования поведения растворов и минералов при высоких (пластовых) термобарических условиях. При экспериментальных исследованиях измерения компонентного состава раствора доступны только в атмосферных условиях. Лабораторные анализы используются для калибровки модели по результатам расчета этапов, моделирующих отбор проб с дегазацией.

По результатам проведенного анализа результатов экспериментов в разделе 4.3 предложены рекомендации по учету геохимических процессов при планировании и мониторинге закачки в пласт диоксида углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы было выполнено экспериментальное и исследование и обобщающий анализ взаимодействия диоксида углерода с искусственными (металлические наполнители) и естественными (горные породы отложений нижнего карбона и девона Урало-Поволжья) пористыми средами в водной среде. Исследования были направлены на оценку потенциала метода утилизации CO_2 с генерацией экологически чистых энергоносителей и влияния геохимических эффектов на процессы закачки в пласт углекислого газа для подземного захоронения и повышения нефтеотдачи.

Экспериментальные исследования с металлическими наполнителями подтвердили возможность утилизации CO_2 с образованием водорода и углеводородов без внешнего источника водорода, катализаторов и нагрева. Наиболее высокую эффективность показали наполнители из стали, особенно в форме дроби. Предложенная в работе методика утилизации углекислого газа на металлических наполнителях позволяет достичь степень утилизации CO_2 до 86,6% и содержание водорода в газовой фазе до 83,48%.

По итогам оценки удельной себестоимости (с учетом доходов от реализации полезных продуктов) потенциальная технология утилизации CO_2 с генерацией водорода оценивается как дотационная. При этом диапазон значений точки безубыточности находится в пределах, характерных для других технологий утилизации CO_2.

Предложенная в работе методика исследования взаимодействия диоксида углерода, горной породы и пластовой воды позволила получить представление о геохимических процессах, протекающих при контакте карбонизированной пластовой воды с породами различной литологии, характерными для нефтенасыщенных и водоносных горизонтов нижнего карбона и девона Татарстана и Урало-Поволжья в целом.

Особенностью методики является проведение экспериментов как с дробленым керном и, так и на составных керновых моделях. Эксперименты с дробленым керном позволяют выявить и идентифицировать основные

геохимические процессы (растворение, осаждение, переосаждение минералов) и установить их связь с изменениями ионного состава пластовой воды и минерального состава породы. Эксперименты на составных моделях дают возможность оценить влияние выявленных геохимических процессов на фильтрационно-емкостные свойства породы, в первую очередь на проницаемость, и проследить динамику изменений во времени. Такое сочетание подходов обеспечивает комплексную оценку как геохимических эффектов, так и их влияния на коллекторские свойства при взаимодействии в системе «CO_2 – пластовая вода – порода».

По результатам проведенных экспериментов установлено, что:

1. Процессы для терригенных пород с карбонатным цементом при взаимодействии с пластовой водой, насыщенной CO_2, близки к процессам для карбонатных пород и определяются растворением кальцита (доломита), что подтверждается согласованным ростом содержания гидрокарбонат-ионов и кальция (магния) в составе воды; также отмечаются процессы растворения и переосаждения галита.

2. Существенных различий в характере геохимических процессов для водонасыщенных и нефтенасыщенных интервалов одного горизонта не выявлено, что свидетельствует об отсутствии значимого влияния остаточных углеводородов на взаимодействие карбонизированной воды с карбонатным цементом.

3. Карбонатные породы характеризуются высокой реакционной способностью при контакте с пластовой водой, насыщенной CO_2, с интенсивным растворением кальцита и доломита и ростом концентраций HCO_3^-, Ca^{2+} и Mg^{2+}. При этом значения pH остаются ниже нейтральных, что исключает фиксацию CO_2 в виде стабильных карбонатных фаз.

4. Для пород нижнего карбона (тульско-бобриковский горизонт, турнейский ярус) без углистых включений и с низким содержанием пирита характерно восстановление pH карбонизированной воды при протекании

геохимических взаимодействий в пластовых условиях, но возникают риски солеотложений при дегазации в призабойных зонах и стволах скважин.

5. Для пиритизированных пород нижнего карбона (тульско-бобриковский горизонт) с углистыми включениями и аргиллитов с включениями алевролитов («псевдопокрышка») отмечается снижение pH и повышение реакционной способности, что может потенциально влиять изменение структуры порового пространства и изоляционные свойства покрывающих пород при длительном воздействии CO_2.

6. Для глинистых терригенных пород девонских отложений основные геохимические эффекты связаны с галитом и глинистыми минералами; существенных эффектов, обусловленных карбонатными минералами или пиритом, не отмечено.

7. Для пород девонских отложений процессы, связанные с галитом, включают его растворение в карбонизированной пластовой воде и последующее переосаждение при снижении давления изменения проницаемости оцениваются первыми процентами, а риски существенного ускорения солеотложений являются незначительными.

8. Глинистые песчаники девонских отложений характеризуются сложным и неоднородным составом. При закачке CO_2 отмечаются процессы растворения и переосаждения глинистых минералов (микроклин, клинохлор, каолинит), требующие учета минеральной неоднородности.

9. Влияние процессов с глинистыми минералами на изменение ФЕС определяется распределением проницаемости: в зонах повышенной проницаемости преобладает растворение и вынос глинистого материала, в зонах пониженной проницаемости – его переосаждение, приводящее к снижению проницаемости до ~20% на характерных временах порядка месяца.

10. Процессы переосаждения глинистых минералов не имеют однозначной зависимости от давления. Их проявление в пластовых условиях можно контролировать по изменениям ионного состава добываемой воды,

анализируемым с применением многовариантного гидрогеохимического моделирования.

11. Для девонских отложений дегазация карбонизированной воды при снижении давления в призабойных зонах не приводит к существенному восстановлению pH, вследствие чего риски коррозионных процессов в стволах добывающих скважин остаются высокими.

Таким образом, выявленные эффекты оказывают различное влияние на процессы закачки CO_2. Для карбонатных пород и терригенных пород с карбонатным цементом нижнего карбона характерна высокая реакционная способность и преобладание процессов растворения, что делает такие объекты менее предпочтительными для долгосрочного хранения CO_2 с точки зрения геохимической стабильности и приводит к высоким рискам солеотложений в призабойных зонах и стволах добывающих скважин при применении CO_2-МУН. Для условий Урало-Поволжья наиболее предпочтительными для подземного захоронения CO_2 являются терригенные коллектора девона. Для них ключевые риски связаны с перераспределением глинистого материала и возможным снижением проницаемости, особенно в интервалах с пониженными значениями абсолютной проницаемости.

Выполненное обобщение экспериментальных данных и результатов гидрогеохимического моделирования позволило сформулировать рекомендации по учету процессов растворения, переосаждения и переноса минералов при проектировании и мониторинге систем закачки CO_2 для пород нижнего карбона и девона Урало-Поволжья.

На основе полученных результатов представляется целесообразным и перспективным развитие исследований в следующих направлениях:

1) Расширение геохимических исследований на породы, характерные для отложений различных геологических возрастов и регионов, с целью выявления универсальных и локальных закономерностей взаимодействия CO_2 с пластовыми минеральными системами.

2) Изучение влияния геохимических процессов на изменение структуры порового пространства и упруго-прочностные свойства коллекторов и покрышек при закачке CO_2.

3) Дальнейшее развитие экспериментальных методик и геохимического моделирования, направленное на количественную оценку кинетики геохимических взаимодействий и их влияния на пластовые процессы на разных временных масштабах, включая краткосрочные и долговременные эффекты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones M.W. National contributions to climate change due to historical emissions of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide since 1850 / M.W. Jones, G.P. Peters, T. Gasser, R.M. Andrew, C. Schwingshackl, J. Gütschow [и др.] // Scientific Data. – 2023. – Vol. 10. – Article 155. – DOI: 10.1038/s41597-023-02041-1.

2. IEA. CO_2 Emissions in 2023 [Электронный ресурс] / International Energy Agency. – 2024. – URL: https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023 (дата обращения: 05.05.2025).

3. Andrew R.M. The Global Carbon Project's fossil CO_2 emissions dataset [Dataset] / R.M. Andrew, G.P. Peters // Our World in Data. – 2024. – URL: https://ourworldindata.org (дата обращения: 05.05.2025).

4. Global CCS Institute. Global Status of CCS Report 2024 [Электронный ресурс]. – 2024. – URL: https://www.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2024/11/Global-Status-Report-6-November.pdf (дата обращения: 05.05.2025).

5. CO_2.Earth. Daily CO_2 Levels [Электронный ресурс]. – URL: https://www.co2.earth/ (дата обращения: 05.05.2025).

6. Васильев В.В. Утилизация CO_2 – плюсы и минусы / В.В. Васильев, О.В. Салимов // Нефтяная провинция. – 2023. – № 1(33). – С. 142–154. – DOI: 10.25689/NP.2023.1.142-154.

7. Рябов Г.А. Технологии улавливания диоксида углерода на ТЭС, его транспортировка, полезное использование и захоронение / Г.А. Рябов, С.А. Петелин, А.Н. Вивчар, П.В. Бублей, В.А. Сердюков, О.Ю. Сигитов; под ред. акад. РАН А.В. Клименко // Экология, энергетика, энергосбережение: бюллетень. – Москва: ПАО «Мосэнерго», 2022. – Вып. 3. – С. 32.

8. Eldesouki M.H. A comprehensive overview of carbon dioxide, including emission sources, capture technologies, and the conversion into value-added products / M.H. Eldesouki, A.E. Rashed, A.A. El-Moneim // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2023. – Vol. 25. – P. 3131–3148. – DOI: 10.1007/s10098-023-02599-9.

9. Регионы России. Социально-экономические показатели. 2024: стат. сб. / Росстат. – Москва, 2024. – 1081 с.

10. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2023 году. – Москва, 2024. – 456 с.

11. Российская Федерация. Законы. Об ограничении выбросов парниковых газов: Федеральный закон № 296-ФЗ: принят Государственной Думой 23 июня 2021 года: одобрен Советом Федерации 30 июня 2021 года // Собрание законодательства Российской Федерации. – 2021.

12. Российская Федерация. Указы Президента. О сокращении выбросов парниковых газов: Указ Президента Российской Федерации № 666 от 4 ноября 2020 года // Собрание законодательства Российской Федерации. – 2020.

13. Министерство экономического развития Российской Федерации. Углеродное регулирование в Российской Федерации. – Москва, 2023. – 20 с.

14. Романовская А.А. Национальный доклад о кадастре антропогенных выбросов парниковых газов из источников и их абсорбции поглотителями за 1990–2022 гг. Часть 1 / А.А. Романовская, А.И. Нахутин, В.А. Гинзбург [и др.]. – Москва, 2024. – 406 с.

15. Осипов А.В. Механизмы и варианты утилизации и захоронения углекислого газа в недрах / А.В. Осипов, Р.Н. Мустаев, А.С. Монакова, Л.И. Бондарева, К.И. Данцова // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2022. – Т. 64, № 4. – С. 40–53. – DOI: 10.32454/0016-7762-2022-64-4-40-53.

16. Gao W. Industrial carbon dioxide capture and utilization: state of the art and future challenges / W. Gao [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2020. – Vol. 49, No. 23. – P. 8584–8686. – DOI: 10.1039/D0CS00025F.

17. Saravanan A. A comprehensive review on different approaches for CO_2 utilization and conversion pathways / A. Saravanan [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2021. – Vol. 236. – DOI: 10.1016/j.ces.2021.116515.

18. Министерство экономического развития Российской Федерации. Обзор российских практик в сфере низкоуглеродного развития и адаптации к изменениям климата. – Москва, 2024. – 32 с.

19. CO_2 Value Europe [Электронный ресурс]. – URL: https://database.co2value.eu/ (дата обращения: 03.05.2025).

20. International Association of Oil and Gas Producers [Электронный ресурс]. – URL: https://iogpeurope.org/projects/ (дата обращения: 03.05.2025).

21. Hanson E. Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technologies: evaluating the effectiveness of advanced CCUS solutions for reducing CO_2 emissions / E. Hanson, C. Nwakile, V.O. Hammed // Results in Surfaces and Interfaces. – 2025. – Vol. 18. – P. 100381. – DOI: 10.1016/j.rsurfi.2024.100381.

22. Davoodi S. Carbon dioxide sequestration through enhanced oil recovery: a review of storage mechanisms and technological applications / S. Davoodi [et al.] // Fuel. – 2024. – Vol. 366. – P. 131313. – DOI: 10.1016/j.fuel.2024.131313.

23. Davoodi S. Review of technological progress in carbon dioxide capture, storage, and utilization / S. Davoodi [et al.] // Gas Science and Engineering. – 2023. – Vol. 117. – P. 205070. – DOI: 10.1016/j.jgsce.2023.205070.

24. Nagireddi S. Carbon dioxide capture, utilization, and sequestration: current status, challenges, and future prospects for global decarbonization / S. Nagireddi [et al.] // ACS Engineering Au. – 2024. – Vol. 4, No. 1. – P. 22–48. – DOI: 10.1021/acsengineeringau.3c00049.

25. Янушанец С.Н. CCUS технологии: мировой опыт и перспективы развития в России / С.Н. Янушанец, М.А. Ветрова // Вестник университета (Государственный университет управления). – 2023. – № 6. – С. 66–73.

26. Garcia-Garcia G. Analytical review of life-cycle environmental impacts of carbon capture and utilization technologies / G. Garcia-Garcia [et al.] // ChemSusChem. – 2020. – Vol. 13, No. 1. – P. 1–23. – DOI: 10.1002/cssc.202002126.

27. Егорова П.С. Сравнительная оценка методов увеличения нефтеотдачи пластов с использованием углекислого газа / П.С. Егорова,

В.В. Коновалов, Г.Г. Гилаев // Нефтепромысловое дело. – 2024. – № 9 (669). – С. 30-35.

28. Robertson E.P. Review of ongoing CO_2 enhanced oil recovery operations in Wyoming, USA / E.P. Robertson // Paper presented at the SPE Improved Oil Recovery Conference, Tulsa, Oklahoma, USA. – April 2024. – DOI: 10.2118/218237-MS.

29. Witkowski A. Analysis of pipeline transportation systems for carbon dioxide sequestration / A. Witkowski [et al.] // Archives of Thermodynamics. – 2014. – Vol. 35, No. 1. – P. 117–140. – DOI: 10.2478/aoter-2014-0008.

30. Гиматудинов Ш.К. Физика нефтяного и газового пласта: учебник для вузов / Ш.К. Гиматудинов. – 4-е изд., стер. – Москва: Альянс, 2005. – 464 с.

31. Желтов Ю.П. Разработка нефтяных месторождений: учебник для вузов / Ю.П. Желтов. – Москва: Недра, 1986. – 332 с.

32. Li D. CO_2 injection strategies for enhanced oil recovery and geological sequestration in a tight reservoir: an experimental study / D. Li [et al.] // Fuel. – 2021. – Vol. 284. – DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119013.

33. Gao C. Molecular insights into CO_2 diffusion behavior in crude oil / C. Gao [et al.] // Processes. – 2024. – Vol. 12, No. 10. – P. 2248. – DOI: 10.3390/pr12102248.

34. Kim K. A review of carbon mineralization mechanism during geological CO_2 storage / K. Kim, D. Kim, Y. Na, Y. Song, J. Wang // Heliyon. – 2023. – Vol. 9, No. 12. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e23135.

35. Reynes J.F. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation via iron complexation using bipyridine chelating ligands / J.F. Reynes, G. Mercier, J.-F. Blais, L.-C. Pasquier // Dalton Transactions. – 2023. – Vol. 52. – P. 6536–6542. – DOI: 10.1039/D3DT00563A.

36. Siqueira T.A. Carbon dioxide injection in carbonate reservoirs – a review of CO_2-water-rock interaction studies / T.A. Siqueira [et al.] // Greenhouse Gas Science and Technology. – 2017. – P. 1–14. – DOI: 10.1002/ghg.1693.

37. Ajayi T. A review of CO_2 storage in geological formations emphasizing modeling, monitoring and capacity estimation approaches / T. Ajayi [et al.] // Petroleum Science. – DOI: 10.1007/s12182-019-0340-8.

38. Almamoori A. Carbon capture and utilization update / A. Almamoori [et al.] // Energy Technology. – 2017. – Vol. 5. – P. 1–17. – DOI: 10.1002/ente.201600747.

39. Bashir A. Comprehensive review of CO_2 geological storage: exploring principles, mechanisms, and prospects / A. Bashir, M. Ali, S. Patil, M.S. Aljawad, M. Mahmoud, D. Al-Shehri, H. Hoteit, M.S. Kamal // Earth-Science Reviews. – 2024. – Vol. 249. – P. 104672. – DOI: 10.1016/j.earscirev.2023.104672.

40. Ampomah W. Evaluation of CO_2 storage mechanisms in CO_2 enhanced oil recovery sites: application to Morrow sandstone reservoir / W. Ampomah, R. Balch, M. Cather, D. Rose-Coss, Z. Dai, J. Heath, T. Dewers, P. Mozley // Energy & Fuels. – 2016. – Vol. 30, No. 10. – P. 8545–8555. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01888.

41. Hosseininoosheri P. Impact of field development strategies on CO_2 trapping mechanisms in a CO_2-EOR field: a case study in the Permian Basin (SACROC Unit) / P. Hosseininoosheri, S.A. Hosseini, V. Nuñez-López, L.W. Lake // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2018. – Vol. 72. – P. 92–104. – DOI: 10.1016/j.ijggc.2018.03.002.

42. Vygon Consulting. CCUS: Монетизация выбросов [Электронный ресурс]. – 2021. – URL: https://vygon-consulting.ru/products/issue-1911/ (дата обращения: 12.05.2024).

43. Xie M. Experimental study on CO_2 geochemical reaction characteristics in marine weakly consolidated sandstone saline aquifers / M. Xie, Z. Tu, X. Sun, Z. Yan, S. Feng, D. Zhang, F. Li, L. Zhang // Processes. – 2023. – Vol. 11. – P. 3345. – DOI: 10.3390/pr11123345.

44. Czernichowski-Lauriol I. Geochemical interactions between CO_2, pore-waters and reservoir rocks. Lessons learned from laboratory experiments, field studies and computer simulations / I. Czernichowski-Lauriol, C. Rochelle, I. Gaus, M. Azaroual, J. Pearce, P. Durst // Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide. – 2006. – DOI: 10.1007/1-4020-4471-2_14.

45. Mohammadian E. Probing solubility and pH of CO_2 in aqueous solutions: implications for CO_2 injection into oceans / E. Mohammadian, B. Liu, F. Moghaddam, M. Kheirollahi, M. Jafari, X. Chenlu // Journal of CO_2 Utilization. – 2023. – Vol. 71. – P. 102463. – DOI: 10.1016/j.jcou.2023.102463.

46. Al-Khdheeawi E.A. Impact of caprock type on geochemical reactivity and mineral trapping efficiency of CO_2 / E.A. Al-Khdheeawi, D.S. Mahdi, M. Ali, C.A. Fauziah, A. Barifcani // Paper presented at the Offshore Technology Conference Asia, Kuala Lumpur, Malaysia. – November 2020. – DOI: 10.4043/30094-MS.

47. Brunet J.-P.L. Fracture opening or self sealing: critical residence time as a unifying parameter for cement-CO_2-brine interactions / J.-P.L. Brunet, L. Li, Z.T. Karpyn, N.J. Huerta // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2016. – Vol. 47. – P. 25–37.

48. Rochelle C. The impact of chemical reactions on CO_2 storage in geological formations: a brief review / C. Rochelle, I. Czernichowski-Lauriol, A. Milodowski // Geological Society, London, Special Publications. – 2004. – Vol. 233. – P. 87–106. – DOI: 10.1144/GSL.SP.2004.233.01.07.

49. Таубе П. Р. Химия и микробиология воды / П. Р. Таубе, А. Г. Баранова. – М.: Высшая школа, 1983. – 280 с.

50. Ali M. Investigation on CO_2 solubility for safer CO_2 storage: experimental study on the effect of pH / M. Ali, Z. Hamdi, H. Elochukwu, M. Bataee // Proceedings of the Offshore Technology Conference Brasil (OTC Brasil 2023), Rio de Janeiro, Brazil. – 2023. – Paper No. OTC-32805-MS. – DOI: 10.4043/32805-MS.

51. Van Eldik R. Effects of pressure on the kinetics of the dehydration of carbonic acid and the hydrolysis of CO_2 in aqueous solution / R. Van Eldik, D.A. Palmer // Journal of Solution Chemistry. – 1982. – Vol. 11, No. 5. – P. 339–346. – DOI: 10.1007/BF00649292.

52. Khandoozi S. A critical review of CO_2 mineral trapping in sedimentary reservoirs – from theory to application: pertinent parameters, acceleration methods and evaluation workflow / S. Khandoozi, R. Hazlett, M. Fustic // Earth-Science Reviews. – 2023. – Vol. 244. – P. 104515. – DOI: 10.1016/j.earscirev.2023.104515.

53. Koukouzas N. Geochemical modeling of carbonation of hydrated oil well cement exposed to CO_2-saturated brine solution / N. Koukouzas, Z. Kypritidou, C. Vasilatos, N. Tsoukalas, C.A. Rochelle, G. Purser // Applied Geochemistry. – 2017. – Vol. 85. – P. 35–48. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.08.002.

54. Campbell J.S. Measurements in geochemical carbon dioxide removal / J.S. Campbell, L. Bastianini, J. Buckman [et al.]. – Heriot-Watt University, 2023. – DOI: 10.17861/2GE7-RE08.

55. Birkholzer J.T. Research project on CO_2 geological storage and groundwater resources: water quality effects caused by CO_2 intrusion into shallow groundwater / J.T. Birkholzer, J.A. Apps, L. Zheng, Y. Zhang, T. Xu ; Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory. – Berkeley, CA, USA, 2008. – 472 p.

56. Carvalho P.J. Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of NaCl: measurements and modeling with electrolyte equations of state / P.J. Carvalho, L.M.C. Pereira, N.P.F. Gonçalves, A.J. Queimada, J.A.P. Coutinho // Fluid Phase Equilibria. – 2015. – Vol. 388. – P. 100–106. – DOI: 10.1016/j.fluid.2014.12.043.

57. DePaolo D.J. Geochemistry of geologic carbon sequestration: an overview / D.J. DePaolo, D.R. Cole // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. – 2013. – Vol. 77. – P. 1–14.

58. Jun Y.-S. Impacts of geochemical reactions on geologic carbon sequestration / Y.-S. Jun, D. Giammar, C. Werth // Environmental Science & Technology. – 2012. – Vol. 47. – DOI: 10.1021/es3027133.

59. Zhang L. Geochemistry in geologic CO_2 utilization and storage: a brief review / L. Zhang, Y. Wang, X. Miao, M. Gan, X. Li // Advances in Geo-Energy Research. – 2019. – Vol. 3, No. 3. – P. 304–313. – DOI: 10.26804/ager.2019.03.08.

60. Licbinska M. Laboratory experiments and geochemical modeling of gas–water–rock interactions for a CO_2 storage pilot project in a carbonate reservoir in the Czech Republic / M. Licbinska, K. Labus, M. Klempa, D. Matysek, M. Vasek // Minerals. – 2024. – Vol. 14. – P. 602. – DOI: 10.3390/min14060602.

61. Bertier P. Experimental identification of CO_2-water-rock interactions caused by sequestration of CO_2 in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium) / P. Bertier, R. Swennen, B. Laenen, D. Lagrou, R. Dreesen // Journal of Geochemical Exploration. – 2006. – Vol. 89. – P. 10–14. – DOI: 10.1016/j.gexplo.2005.11.005.

62. Wigand M. Geochemical effects of CO_2 sequestration in sandstones under simulated in situ conditions of deep saline aquifers / M. Wigand, J.W. Carey, H. Schütt, E. Spangenberg, J. Erzinger // Applied Geochemistry. – 2008. – Vol. 23. – P. 2735–2745. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2008.06.006.

63. Li H. Influence of CO_2-water-rock interactions on the fracture properties of sandstone from the Triassic Xujiahe Formation, Sichuan Basin / H. Li, L. Xie, L. Ren [et al.] // Acta Geophysica. – 2021. – Vol. 69. – P. 135–147. – DOI: 10.1007/s11600-020-00533-x.

64. Gholami R. CO_2 sequestration in sandstone reservoirs: how does reactive flow alter trapping mechanisms? / R. Gholami, A. Raza // Fuel. – 2022. – Vol. 324, Part C. – P. 124781. – DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124781.

65. Koukouzas N. Assessment of the impact of CO_2 storage in sandstone formations by experimental studies and geochemical modeling: the case of the Mesohellenic Trough, NW Greece / N. Koukouzas, Z. Kypritidou, G. Purser, C.A. Rochelle, C. Vasilatos, N. Tsoukalas // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2018. – Vol. 71. – P. 116–132. – DOI: 10.1016/j.ijggc.2018.01.016.

66. Lin R. Experimental evaluation of tight sandstone reservoir flow characteristics under CO_2-brine-rock multiphase interactions: a case study in the Chang 6 layer, Ordos Basin, China / R. Lin, Z. Yu, J. Zhao, C. Dai, Y. Sun, L. Ren, M. Xie // Fuel. – 2022. – Vol. 309. – P. 122167. – DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122167.

67. Huq F. Flow-through experiments on water–rock interactions in a sandstone caused by CO_2 injection at pressures and temperatures mimicking reservoir conditions / F. Huq, S.B. Haderlein, O.A. Cirpka, M. Nowak, P. Blum, P. Grathwohl // Applied Geochemistry. – 2015. – Vol. 58. – P. 136–146. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.04.006.

68. Fischer S. Petrophysical and petrochemical effects of long-term CO_2-exposure experiments on brine-saturated reservoir sandstone / S. Fischer, K. Zemke, A. Liebscher, M. Wandrey // Energy Procedia. – 2011. – Vol. 4. – P. 4487–4494. – DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.404.

69. Luquot L. CO_2 percolation experiment through chlorite/zeolite-rich sandstone (Pretty Hill Formation – Otway Basin–Australia) / L. Luquot, M. Andreani, P. Gouze, P. Camps // Chemical Geology. – 2012. – Vol. 294–295. – P. 75–88. – DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.11.018.

70. García-Rios M. Laboratory-scale interaction between CO_2-rich brine and reservoir rocks (limestone and sandstone) / M. García-Rios, L. Luquot, J.M. Soler, J. Cama // Procedia Earth and Planetary Science. – 2013. – Vol. 7. – P. 109–112. – DOI: 10.1016/j.proeps.2013.03.013.

71. Rosenbauer R.J. Experimental investigation of CO_2-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: implications for CO_2 sequestration in deep-saline aquifers / R.J. Rosenbauer, T. Koksalan, J.L. Palandri // Fuel Processing Technology. – 2005. – Vol. 86, No. 14–15. – P. 1581–1597. – DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.01.011.

72. Le Guen Y. Enhanced deformation of limestone and sandstone in the presence of high PCO_2 fluids / Y. Le Guen, F. Renard, R. Hellmann, E. Brosse, M. Collombet [et al.] // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2007. – Vol. 112 (B05421) – P: 213-233. – DOI: 10.1029/2006JB004637.

73. Izgec O. CO_2 injection into saline carbonate aquifer formations I: laboratory investigation / O. Izgec, B. Demiral, H. Bertin [et al.] // Transport in Porous Media. – 2008. – Vol. 72. – P. 1–24. – DOI: 10.1007/s11242-007-9132-5.

74. Noiriel C. Changes in reactive surface area during limestone dissolution: an experimental and modelling study / C. Noiriel, L. Luquot, B. Madé, L. Raimbault, P. Gouze, J. van der Lee // Chemical Geology. – 2009. – Vol. 265. – P. 160–170. – DOI: 10.1016/j.chemgeo.2009.01.032.

75. Sterpenich J. Experimental ageing of oolitic limestones under CO_2 storage conditions: petrographical and chemical evidence / J. Sterpenich, J. Sausse, J. Pironon,

A. Géhin, G. Hubert, E. Perfetti, D. Grgic // Chemical Geology. – 2009. – Vol. 265. – P. 99–112. – DOI: 10.1016/j.chemgeo.2009.04.011.

76. Gharbi O. Changes in pore structure and connectivity induced by CO_2 injection in carbonates: a combined pore-scale approach / O. Gharbi, B. Bijeljic, E. Boek, M.J. Blunt // Energy Procedia. – 2013. – Vol. 37. – P. 5367–5378. – DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.455.

77. García-Rios M. Laboratory-scale interaction between CO_2-rich brine and reservoir rocks (limestone and sandstone) / M. García-Rios, L. Luquot, J.M. Soler, J. Cama // Procedia Earth and Planetary Science. – 2013. – Vol. 7. – P. 109–112. – DOI: 10.1016/j.proeps.2013.03.013.

78. Vialle S. Percolation of CO_2-rich fluids in a limestone sample: evolution of hydraulic, electrical, chemical, and structural properties / S. Vialle, S. Contraires, B. Zinzsner, J.-B. Clavaud, K. Mahiouz [et al.] // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2014. – Vol. 119, No. 4. – P. 2828–2847. – DOI: 10.1002/2013JB010656.

79. García-Rios M. Influence of the flow rate on dissolution and precipitation features during percolation of CO_2-rich sulfate solutions through fractured limestone samples / M. García-Rios, L. Luquot, J.M. Soler, J. Cama // Chemical Geology. – 2015. – Vol. 414. – P. 95–108. – DOI: 10.1016/j.chemgeo.2015.09.005.

80. Ott H. CO_2-brine displacement in heterogeneous carbonates / H. Ott, C.H. Pentland, S. Oedai // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2015. – Vol. 33. – P. 135–144. – DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.12.004.

81. Zhang Y. Change in geomechanical properties of limestone due to supercritical CO_2 injection / Y. Zhang, M. Lebedev, M. Sarmadivaleh, A. Barifcani, S. Iglauer // Society of Petroleum Engineers Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Perth, Australia. – 2016. – 10 p. – DOI: 10.2118/182285-MS.

82. Zhang Y. Geomechanical weakening of limestone due to supercritical CO_2 injection / Y. Zhang, M. Sarmadivaleh, M. Lebedev, A. Barifcani, R. Rezaee, N. Testamantia, S. Iglauer // Offshore Technology Conference Asia, Kuala Lumpur, Malaysia. – 2016. – 8 p. – DOI: 10.4043/26470-MS.

83. Arif M. CO_2 storage in carbonates: wettability of calcite / M. Arif, M. Lebedev, A. Barifcani, S. Iglauer // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2017. – Vol. 62. – P. 113–121. – DOI: 10.1016/j.ijggc.2017.04.014.

84. Cui G. Injection of supercritical CO_2 for geothermal exploitation from sandstone and carbonate reservoirs: CO_2-water-rock interactions and their effects / G. Cui, L. Zhang, C. Tan, S. Ren, Y. Zhuang, C. Enechukwu // Journal of CO_2 Utilization. – 2017. – Vol. 20. – P. 113–128. – DOI: 10.1016/j.jcou.2017.05.006.

85. Seyyedi M. Pore structure changes occur during CO_2 injection into carbonate reservoirs / M. Seyyedi, H.K.B. Mahmud, M. Verrall [et al.] // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – Article 3624. – DOI: 10.1038/s41598-020-60247-4.

86. Raza A. Feasibility of limestone reservoirs as a carbon dioxide storage site: an experimental study / A. Raza, R. Gholami, M. Sarmadivaleh // AAPG Bulletin. – 2020. – Vol. 104. – P. 83–96. – DOI: 10.1306/04241918124.

87. Zhong Y. Changes of physical and mechanical properties of coral reef limestone under CO_2-seawater-rock interaction / Y. Zhong, Q. Li, R. Wang, T. Yao // Applied Sciences. – 2022. – Vol. 12, No. 9. – Article 4105. – DOI: 10.3390/app12094105.

88. Kaszuba J.P. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon / J.P. Kaszuba, D.R. Janecky, M.G. Snow // Applied Geochemistry. – 2003. – Vol. 18. – P. 1065–1080. – DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00239-1.

89. Al-Khdheeawi E.A. Influence of clay content on CO_2-rock interaction and mineral-trapping capacity of sandstone reservoirs / E.A. Al-Khdheeawi, D.S. Mahdi, Y. Yuan, S. Iglauer // Energies. – 2023. – Vol. 16. – Article 3489. – DOI: 10.3390/en16083489.

90. Qi R. Design of carbon dioxide storage in aquifers / R. Qi, T.C. LaForce, M.J. Blunt // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2009. – Vol. 3. – P. 195–205. – DOI: 10.1016/j.ijggc.2008.08.004.

91. Krevor S.C.M. Relative permeability and trapping of CO_2 and water in sandstone rocks at reservoir conditions / S.C.M. Krevor, R. Pini, L. Zuo, S.M. Benson

// Water Resources Research. – 2012. – Vol. 48. – Article W02532. – DOI: 10.1029/2011WR010859.

92. Nightingale M. Impact of injected CO_2 on reservoir mineralogy during CO_2-EOR / M. Nightingale, G. Johnson, M. Shevalier, I. Hutcheon, E. Perkins, B. Mayer // Energy Procedia. – 2009. – Vol. 1. – P. 3399–3406. – DOI: 10.1016/j.egypro.2009.02.129.

93. Liu L. CO_2 injection to granite and sandstone in experimental rock/hot water systems / L. Liu, Y. Suto, G. Bignall, N. Yamasaki, T. Hashida // Energy Conversion and Management. – 2003. – Vol. 44. – P. 1399–1410. – DOI: 10.1016/S0196-8904(02)00160-7.

94. Othman F. Fines migration during supercritical CO_2 injection in sandstone / F. Othman, M. Yu, F. Kamali, F. Hussain // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2018. – Vol. 56. – P. 344–357. – DOI: 10.1016/j.jngse.2018.06.001.

95. Xie Q. Fines migration during CO_2 injection: experimental results interpreted using surface forces / Q. Xie, A. Saeedi, C. Delle Piane, L. Esteban, P.V. Brady // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2017. – Vol. 65. – P. 32–39. – DOI: 10.1016/j.ijggc.2017.08.011.

96. Yusof M.A. Fines migration during CO_2 injection: a review of the phenomenon and new breakthrough / M.A. Yusof, M.A. Ibrahim, I. Saaid, A. Idris, M. Idress, M. Mohamed // SPE Conference at Oman Petroleum & Energy Show. – 2022.

97. Hutcheon I. Interactions of CO_2 with formation waters, oil and minerals and CO_2 storage at the Weyburn IEA EOR site, Saskatchewan, Canada / I. Hutcheon, M. Shevalier, K. Durocher, J. Bloch, G. Johnson, M. Nightingale, B. Mayer // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2016. – Vol. 53. – P. 354–370. – DOI: 10.1016/j.ijggc.2016.08.004.

98. Lu P. Coupled alkali feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems – 2: new experiments with supercritical CO_2 and implications for carbon sequestration / P. Lu, Q. Fu, W.E. Seyfried, S.W. Hedges, Y.

Soong, K. Jones, C. Zhu // Applied Geochemistry. – 2013. – Vol. 30. – P. 75–90. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.04.005.

99. Tsiotsias A.I. Bimetallic Ni-based catalysts for CO_2 methanation: a review / A.I. Tsiotsias, N.D. Charisiou, I.V. Yentekakis, M.A. Goula // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11, No. 1. – Article 28. – DOI: 10.3390/nano11010028.

100. Ridzuan N.D.M. Ni-based catalyst for carbon dioxide methanation: a review on performance and progress / N.D.M. Ridzuan, M.S. Shaharun, M.A. Anawar, I. Ud Din // Catalysts. – 2022. – Vol. 12, No. 5. – Article 469. – DOI: 10.3390/catal12050469.

101. Qian Q. Transformation of CO_2 and H_2 to C_{2+} chemicals and fuels / Q. Qian [et al.] // National Science Review. – 2023. – Vol. 10, No. 9. – Article nwad160. – DOI: 10.1093/nsr/nwad160.

102. Kondratenko E.V. Status and perspectives of CO_2 conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes / E.V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez // Energy & Environmental Science. – 2013. – Vol. 6. – P. 3112–3135. – DOI: 10.1039/C3EE41272E.

103. Zhang Z. Enhanced Ni–Ce interactions to enable efficient low-temperature catalytic CO_2 methanation / Z. Zhang, K. Feng, B. Yan // Catalysis Science & Technology. – 2022. – Vol. 12. – P. 4698–4708. – DOI: 10.1039/D2CY00617K.

104. Кантюков Р.Р. Анализ применения и воздействия углекислотных сред на коррозионное состояние нефтегазовых объектов / Р.Р. Кантюков, Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов // Записки Горного института. – 2021. – Т. 250. – С. 578–586. – DOI: 10.31897/PMI.2021.4.11.

105. Dugstad A. Evaluation of hydrogen production from CO_2 corrosion of steel drums in SFR. Part 2 / A. Dugstad // IFE/KR/F-87/046. – 1987.

106. Del Río J. CO_2-rich and CO_2-lean streams as activators of reducing metals for the in-situ generation of green hydrogen / J. Del Río [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2023. – DOI: 10.1016/j.cej.2023.xxx.

107. Gray L.G.S. Effect of pH and temperature on the mechanism of carbon steel corrosion by aqueous carbon dioxide / L.G.S. Gray, B.G. Anderson, M.J. Danysh, P.R. Tremaine // Corrosion. – 1990. – Vol. 40, No. 3. – P. 433–442.

108. Kahyarian A. On the mechanism of carbon dioxide corrosion of mild steel: experimental investigation and mathematical modeling at elevated pressures and non-ideal solutions / A. Kahyarian, S. Nesic // Corrosion Science. – 2020. – Vol. 173. – Article 108719. – DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108719.

109. Kahyarian A. Mechanism of CO_2 corrosion of mild steel: a new narrative / A. Kahyarian, B. Brown, S. Nesic // Corrosion. – 2017. – Vol. 73, No. 12. – P. 1433–1447.

110. Закиров Э.С. Некоторые особенности фильтрации карбонизированной воды на основе лабораторных экспериментов / Э.С. Закиров, Д.С. Климов, А.Д. Лысенко // Нефтепромысловое дело. – 2015. – № 1. – С. 30–35.

111. Баренбаум А.А. Экспериментальное измерение скорости разрушения карбонизированной воды при геосинтезе / А.А. Баренбаум, Д.С. Климов // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2015), Москва, 21–22 апреля 2015 г. – Москва: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 2015.

112. Barenbaum A.A. Physical and chemical processes during the carbonated water flooding in the oilfields / A.A. Barenbaum, S.N. Zakirov, E.S. Zakirov, D.S. Klimov, V.A. Serebryakov // Society of Petroleum Engineers – SPE Russian Petroleum Technology Conference. – Moscow, Russia, 2015. – DOI: 10.2118/176729-MS.

113. Климов Д.С. Экспериментальное исследование физико-химических явлений при участии CO_2 в фильтрационных и обменных процессах: специальность 25.00.17 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Д.С. Климов. – Москва, 2015. – 127 с.

114. Garifullina C.A. Investigation of CO_2 utilization processes on metal-containing fillers with generation of hydrogen and hydrocarbons / C.A. Garifullina, I.I. Ibragimov, I.M. Indrupskiy [et al.] // Society of Petroleum Engineers – SPE Russian Petroleum Technology Conference 2021. – 2021. – DOI: 10.2118/SPE-206612-MS.

115. Гарифуллина Ч.А. Экспериментальная оценка возможности повышения эффективности утилизации CO_2 на железосодержащих наполнителях с генерацией экологически чистых энергоносителей / Ч.А. Гарифуллина, И.М. Индрупский, И.И. Ибрагимов, Д.С. Климов, Т.Ф. Халиуллин, А.Н. Дроздов // SOCAR Proceedings. – 2022. – № 2. – С. 10–19.

116. Technology readiness and costs of CCS / Global CCS Institute. – 2021.

117. Innovation outlook: Renewable Methanol / International Renewable Energy Agency (IRENA), Methanol Institute. – Abu Dhabi, 2021.

118. Мазыкин С. Опытно-промысловое применение сидеритового утяжелителя при строительстве скважин на Бованенковском НГКМ / С. Мазыкин, В. Ноздря, В. Мнацаканов [и др.] // Нефтегазв.Ru. – 2014. – № 3–4.

119. Mineral74 [Электронный ресурс]. – URL: https://mineral74.ru/ (дата обращения: 03.06.2022).

120. Norwegian full-scale industrial CCS project Longship // Financial Times. – 2024. – URL: https://www.ft.com/content/3c24e938-9eb0-438f-8db4-5c69733af6ec (дата обращения: 12.05.2025).

121. Heidelberg sells out of net-zero cement from Norway plant, CEO says // Reuters. – 2025. – URL: https://www.reuters.com/sustainability/climate-energy/heidelberg-sells-out-net-zero-cement-norway-plant-ceo-says-2025-06-18/ (дата обращения: 12.05.2025).

122. US leads wealthy countries spending billions of public money on unproven «climate solutions» // The Guardian. – 2024. – URL: https://www.theguardian.com/business/article/2024/aug/29/unproven-climate-solutions-spending (дата обращения: 12.05.2025).

123. Hepburn C. The technological and economic prospects for CO_2 utilization and removal / C. Hepburn, E. Adlen, J. Beddington [et al.] // Nature. – 2019. – Vol. 575. – P. 87–97.

124. ПНД Ф 14.1:2:3:4.245–2007. Количественный химический анализ вод. Методика измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах титриметрическим методом: методика выполнения измерений. – М., 2007. – Изд. 2012. – Текст: непосредственный.

125. ПНД Ф 14.1:2.159–2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом: методика выполнения измерений. – М., 2000. – Изд. 2005. – Текст: непосредственный.

126. ПНД Ф 14.1:2:4.111–97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах меркуриметрическим методом: методика выполнения измерений. – М., 1997. – Изд. 2011. – Текст: непосредственный.

127. ГОСТ 26449.1–85. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод = Stationary distillation desalting units. Methods of saline water chemical analysis: национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное: утвержден и введен в действие 01.01.1987 – М.: Издательство стандартов, 1985. – Текст: непосредственный.

128. ПНД Ф 14.1:2:4.50–96. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой: методика выполнения измерений. – М., 1996. – Изд. 2011. – Текст: непосредственный.

129. Методика измерений № 01.02.219. Методика измерений массовых концентраций элементов в природных, питьевых и сточных водах методом атомно-эмиссионной спектроскопии в индуктивно связанной плазме. – СПб.: Санкт-Петербургский государственный университет, 2013. – Текст: непосредственный.

130. ПНД Ф 14.1:2:3:021–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом: методика выполнения измерений. – М., 1997. – Изд. 2004. – Текст: непосредственный.

131. Климов Д.С. Моделирование гидрогеохимических процессов взаимодействия диоксида углерода с пластовой водой и минералами породы при повышении нефтеотдачи и подземном захоронении / Д.С. Климов, И.М. Индрупский, Ч.А. Гарифуллина [и др.] // Георесурсы. – 2024. – Т. 26, № 2. – С. 114-123. – DOI: 10.18599/grs.2024.2.10.

132. Kaszuba J. Experimental perspectives of mineral dissolution and precipitation due to carbon dioxide–water–rock interactions / J. Kaszuba, B. Yardley, M. Andreani // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2013. – Vol. 77, No. 1.

133. Berner R.A. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater: IV. Theory of calcite dissolution / R.A. Berner, J.W. Morse // American Journal of Science. – 1974. – Vol. 274. – P. 108–134.

134. Plummer L.N. The dissolution of calcite in CO_2-saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure / L.N. Plummer, T.M.L. Wigley // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1976. – Vol. 40. – P. 191–202.

135. Plummer L.N. The kinetics of calcite dissolution in CO_2-water systems at 5° to 60°C and 0 to 1 atm CO_2 / L.N. Plummer, T.M.L. Wigley, D.L. Parkhurst // American Journal of Science. – 1978. – Vol. 278. – P. 179–216.

136. Sjöberg E.L. A fundamental equation for calcite dissolution kinetics / E.L. Sjöberg // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1976. – Vol. 40. – P. 441-447.

137. Wollast R. Rate and mechanism of dissolution of carbonates in the system $CaCO_3$-$MgCO_3$ / R. Wollast // Aquatic Chemical Kinetics. – 1990.

138. Rosenberg Y.O. The effect of pH on the formation of a gypsum scale in the presence of a phosphonate antiscalant / Y.O. Rosenberg, I.J. Reznik, S. Zmora-Nahum, J. Ganor // Desalination. – 2012. – Vol. 284. – P. 207–220.

139. Peng C. Kinetics of calcite dissolution in CO_2-saturated water at temperatures between 323 and 373 K and pressures up to 13.8 MPa / C. Peng,

J.P. Crawshaw, G.C. Maitland, J.P.M. Trusler // Chemical Geology. – 2015. – Vol. 403. – P. 74–85.

140. Pokrovsky O.S. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO_2: new constraints on CO_2 sequestration in sedimentary basins / O.S. Pokrovsky, S.V. Golubev, J. Schott, A. Castillo // Chemical Geology. – 2009. – Vol. 265. – P. 20–32.

141. Bhatt C.R. Mineral carbonate dissolution with increasing CO_2 pressure measured by underwater laser-induced breakdown spectroscopy and its application in carbon sequestration / C.R. Bhatt, J.C. Jain, H.M. Edenborn, D.L. McIntyre // Talanta. – 2019. – Vol. 205. – P. 120–170.

142. Artamonova I.V. Comparative analysis of dissolution kinetics of Ca, Mg, Fe, and Mn carbonates / I.V. Artamonova, I.G. Gorichev, S.M. Kramer // Vestnik of Novgorod State University. – 2017. – № 5 (103).

143. Peng C. Kinetics of calcite dissolution in CO_2-saturated water at temperatures between 323 and 373 K and pressures up to 13.8 MPa / C. Peng, J.P. Crawshaw, G.C. Maitland, J.P.M. Trusler // Chemical Geology. – 2015. – Vol. 403. – P. 74–85.

144. Palandri J.L. Ferric iron in sediments as a novel CO_2 mineral trap: CO_2-SO_2 reaction with hematite / J.L. Palandri, R.J. Rosenbauer, Y.K. Kharaka // Applied Geochemistry. – 2005. – Vol. 20, No. 11. – P. 2038–2048.

145. Garcia S. Sequestration of non-pure carbon dioxide streams in iron oxyhydroxide-containing saline repositories / S. Garcia, R.J. Rosenbauer, J. Palandri, M.M. Maroto-Valer // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2012. – Vol. 7. – P. 89–97.

146. Palandri J.L. Ferric iron-bearing sediments as a mineral trap for CO_2 sequestration: iron reduction using sulfur-bearing waste gas / J.L. Palandri, Y.K. Kharaka // Chemical Geology. – 2005. – Vol. 217, No. 3–4. – P. 351–364.

147. Murphy R. Ferrihydrite phase transformation in the presence of aqueous sulfide and supercritical CO_2 / R. Murphy, K. Lammers, A. Smirnov, D.R. Strongin // Chemical Geology. – 2010. – Vol. 271, No. 1–2. – P. 26–30.

148. Montes-Hernandez G. Hematite and iron carbonate precipitation–coexistence at the iron–montmorillonite-salt solution-CO_2 interfaces under high gas pressure at 150°C / G. Montes-Hernandez, J. Pironon // Applied Clay Science. – 2009. – Vol. 45, No. 4. – P. 194–200.

149. Chandra A.P. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: a fundamental perspective / A.P. Chandra, A.R. Gerson // Surface Science Reports. – 2010. – Vol. 65, No. 9. – P. 293–315.

150. Evangelou V.P. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention / V.P. Evangelou, Y.L. Zhang // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 1995. – Vol. 25, No. 2. – P. 141–199.

151. Singer P.C. Acid mine drainage – the rate limiting step / P.C. Singer, W. Stumm // Science. – 1970. – Vol. 167, No. 3921. – P. 1121–1123.

152. Millero F.J. The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater / F.J. Millero, S. Sotolongo, M. Izaguirre // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1987. – Vol. 51, No. 4. – P. 793–801.

153. Kanzaki Y. Rates and stoichiometry of pyrite dissolution at pH 3 under low O_2 conditions / Y. Kanzaki, T. Murakami // Chemical Geology. – 2019. – Vol. 522. – P. 240–259.

154. Miri R. Salt precipitation during CO_2 storage – a review / R. Miri, H. Hellevang // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2016. – Vol. 51. – P. 136–147.

155. Cinar Y. Carbon dioxide sequestration in saline formations: Part 2 — review of multiphase flow modeling / Y. Cinar, A. Riaz // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2014. – Vol. 124. – P. 381–398.

156. Edem D. Experimental investigation of the extent of the impact of halite precipitation on CO_2 injection in deep saline aquifers / D. Edem, M. Abba, A. Nourian, M. Babaie, Z. Naeem // SPE Europec featured at EAGE Conference. – 2020.

157. Garifullina Ch. A. Experimental and simulation study of geochemical processes during interaction of carbonated formation water with terrigenous and carbonate rocks / Ch. A. Garifullina, I.M. Indrupskiy, D.S. Klimov, I.I. Ibragimov,

A.A. Lutfullin, B.F. Zakiev, F.M. Akhmetzyanov // Petroleum Science. – 2025. – Vol. 22, No. 12. – P. 4954–4974. – DOI: 10.1016/j.petsci.2025.09.023.