

## 3

---

### ***ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДОИЗОЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ В НЕФТЕВОДО- НАСЫЩЕННЫХ ПЛАСТАХ***

#### ***3.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПЛАСТОВЫХ ВОД ПРИ ЗАВОДНЕНИИ НЕФТЯНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ***

Анализ свойств и классификация химпродуктов по механизму образования водоизолирующей композиции в пластовых условиях показал, что воздействие их на обводненный пласт основывается на физико-химическом взаимодействии с породой и насыщающими флюидами. В подавляющем большинстве работ, посвященных способам ограничения движения вод в пластах, физико-химические аспекты рассматриваемого процесса исследуются применительно к отдельным реагентам и условиям коллектора без учета совокупного множества факторов взаимодействия с пластовой системой. Закономерности физико-химического взаимодействия в системе технологическая жидкость – пласт изучены недостаточно для обоснования и прогнозирования выбора химреагентов и эффективного воздействия на обводненные пласты на различных этапах разработки залежей.

Взаимодействие закачиваемых реагентов с компонентами пластовых жидкостей и пород рассматривается как один из основных факторов изменения фильтрационных характеристик коллектора. Экономически выгодно использовать такие химические продукты, которые способствуют превращению компонентов пластовых жидкостей и пород в водоизолирующий состав. Пластовая вода, нефть и порода рассматриваются не только как компоненты взаимодействующей системы, но и как потенциальные источники сырья для создания в коллекторе водоизолирующей массы, необходимой для изменения направления движения закачиваемой воды.

Учет изменчивости состава и свойств пластовых вод по месторождению, горизонтам и во времени при заводнении коллекторов является одним из основных факторов, определяющих выбор метода и реагента для воздействия на пласт. Другим не менее важным фактором является химическая активность пород по отношению к технологическим жидкостям. Для разработки эффективной технологии, основанной на использовании компонентов пластовых жидкостей и пород, необходимы подробные сведения о составе и свойствах пород, закономерностях изменения их при заводнении, устойчивости пород к разрушению при взаимодействии с химреагентами. Для оценки применимости водоизолирующих материалов для условий разработки месторождения необходим дифференцированный подход к изучению свойств пластовой воды, нефти и химического состава пород.

Состав пластовых вод при разработке нефтяных месторождений путем заводнения подвергается глубоким изменениям по химическому составу, степени минерализации и физическим свойствам, что, в свою очередь, отражается на фильтрационных характеристиках пород. Анализ большого промыслового материала по нефтяным месторождениям Урало-Поволжья, Западной Сибири и других нефтедобывающих регионов и экспериментальных исследований позволяет выявить ряд закономерностей изменения состава вод при заводнении нефтяных пластов. Методически эти исследования сводятся к систематическому определению состава добываемых вместе с нефтью вод в течение продолжительного времени разработки залежей, вплоть до полного обводнения закачиваемой водой. В результате исследований установлена зависимость ионного состава пластовой воды от ее плотности, что позволило разработать методику прогнозирования изменения состава вод. Результаты этих исследований могут быть использованы при выборе способов изоляции пластовых вод в нефтяных скважинах.

Как известно [4, 28, 151, 182, 186], основными веществами, растворенными в пластовых водах, являются хлориды, сульфаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. Диссоциируя в воде, указанные соединения образуют ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . В небольших количествах встречаются  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Li}^+$  и др. Результаты исследования ионного состава пластовых вод 152 месторождений Урало-Поволжья, Западной Сибири и полуострова Мангышлак показывают, что в них до начала закачки пресных вод содержалось до 26 различных компонентов (табл. 3.1). Пластовые воды отличаются количественным содержанием ионов, которое изменяется по месторождениям, а на одном и том же месторождении – по стратиграфическим горизонтам. Результаты исследований хи-

мического состава вод на заводняемых пресной водой участках 22 нефтеносных площадей Ромашкинского месторождения по горизонту Д<sub>1</sub> показали, что со временем они приближаются к составу закачиваемых вод (табл. 3.2). При этом закономерности изменения плотности воды (рис. 3.1), косвенно связанные с изменением минерализации ее в процессе заводнения залежей, для каждой скважины носят индивидуальный характер. Известная формула [182], показывающая зависимость плотности пластовой воды от минерализации  $\rho = f(C_{и})$ , не позволяет определять содержание отдельных компонентов, необходимых для количественной и качественной оценки их роли в образовании водоизолирующей массы при взаимодействии с хирмреагентами.

Для получения эмпирической зависимости содержания ионов от плотности воды, поступающей в скважину вместе с нефтью, был проанализирован состав вод по скважинам, эксплуатирующимся в течение длительного времени. Для основных ионов пластовой воды горизонта Д<sub>1</sub> Ромашкинского месторождения – Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> – указанная зависимость в пределах изменения плотности пластовых вод 1030 – 1185 кг/м<sup>3</sup> носит линейный характер (рис. 3.2) и аппроксимируется уравнением

$$c = c_{уд} (\rho - 1000) \text{ при } 1000 < \rho < 1200, \quad (3.1)$$

где  $\rho$  – плотность воды, поступающей в скважину,  $c_{уд}$  – постоянная величина для данного вида иона, характеризующая концентрацию.

Полученная закономерность подтверждена результатами обработки данных об изменении состава вод при заводнении продуктивных пластов девонского горизонта и верхнего карбона на 121-м месторождении Урало-Поволжья и Западной Сибири. Для Лениногорской площади с применением метода наименьших квадратов получены следующие эмпирические зависимости

$$c_{Ca} = 6765,4 (\rho - 1000) \text{ при } 1000 < \rho < 1200; \quad (3.2)$$

$$c_{Cl} = 25588,3 (\rho - 1000) \text{ при } 1000 < \rho < 1200; \quad (3.3)$$

$$c_{Mg} = 1925,7 (\rho - 1000) \text{ при } 1000 < \rho < 1200; \quad (3.4)$$

$$c_{Na+K} = 17888,9 (\rho - 1000) \text{ при } 1000 < \rho < 1200. \quad (3.5)$$

Пределы отклонения фактических данных от усредненных значений концентраций, вычисленных по уравнениям (3.2 – 3.5), составили 2,4 – 6,15 % (табл. 3.3).

Таблица 3.1

## Химический состав и свойства пластовых и закачиваемых вод нефтяных месторождений

Наименование параметров		Вид ионов	Месторождения Татарстана						
			Ромашкинское						
			Д <sub>1</sub>	С <sub>1</sub> <sup>вв</sup>	1	БР+СТЛ	СРП	Б	ВР
Сйääð- жаіёä иййä	Макро- компо- ненты, мг·экви/л	Cl <sup>-</sup>	4485,04	—	4093,2	4393,2	3472,9	3628,8	3074,6
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,24	—	18,2	20,4	25,1	15,8	25,1
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,40	—	4,4	2,0	3,3	3,4	2,1
		Ca <sup>2+</sup>	1000,14	—	551,3	526,7	451,4	514,4	521,3
		Mg <sup>2+</sup>	331,29	—	262,4	284,1	230,5	362,7	281,4
		Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	3154,28	—	—	—	—	—	—
	Микро- компо- ненты, мг/л	I <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>	7,44/872,3	7,90/376,12	4,21/288,00	1,70/290,00	3,40/256,60	2,29/184,00	5,27/203,00
		B <sup>3+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	11,3/186,7	31,92/153,54	—/116,34	—/138,58	—/104,10	—/115,20	—/83,15
		Fe <sup>2+</sup> /K <sup>+</sup>	207,2/—	160,95/—	23/—	—	—	—	—
		Ba <sup>2+</sup> /Sr <sup>2+</sup>	80,0/438,2	—	—	—	—	—	—
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Li <sup>+</sup>	—	—	12/—	—	—	—	—
		F <sup>-</sup> /Si <sup>4+</sup>	—	—	—	—	—	—	—
		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /Fe <sup>3+</sup>	—	—	—	—	—	—	—
дН		5,8	5,8	5,8	5,7	5,9	6,1	6,7	
Плотность, кг/м <sup>3</sup>		1183,1	1165,1	1158,3	1162,1	1130,1	1132,7	1118,9	
Вязкость, мПа·с		1,92	1,47	1,45	1,46	1,40	1,42	1,38	

Продолжение табл. 3.1

Наименование параметров		Вид ионов	Месторождения Башкортостана					İäñöïðíæäâîëü Näiäðñëîë İäë.	
			Туймазинское		Арланское			Запруднен- ское	Краснояр- ское
			Д <sub>1</sub>	пластовые воды	закачиваемые воды		горизонт С <sub>1</sub>		
речная	сточная	горизонт С <sub>1</sub>			горизонт С <sub>11</sub>				
Содер- жание ионов	Макро- компо- ненты,	Cl <sup>-</sup>	4864,52	—	0,50	2742,66	4330,100	1650,70	4597,18
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,48	12,88	4,60	20,05	2,220	4,23	16,88
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	—	5,30	2,58	1,550	0,82	7,92

Микро- компо- ненты, мг/л	Мг-экв/л	Ca <sup>2+</sup>	1368,46	697,92	6,20	731,36	413,216	651,50	391,00
		Mg <sup>2+</sup>	401,47	461,37	3,00	252,22	211,15	60,83	212,50
		Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	3085,88	3288,17	1,20	1781,58	3702,83	1252,17	4026,09
		I <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>	5,00/1148,00	9,00/509,00	—	—	—	-/585,00	9,00/649,00
		B <sup>3+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-/154,00	-/184,00	—	—	—	—	—
		Fe <sup>2+</sup> /K <sup>+</sup>	-/200,0	—	-/0,5	-/49,2	—	—	—
		Ba <sup>2+</sup> /Sr <sup>2+</sup>	—	—	—	—	—	15,0/—	—
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Li <sup>+</sup>	-/36,0	-/77,0	—	—	-/49,2	-/124,0	-/153,0
		F <sup>-</sup> /Si <sup>4+</sup>	—	—	—	—	—	—	—
	NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Fe <sup>3+</sup>	—	—	—	—	—	0,8/—	—	
δН			6,8	6,8	7,4	5,5	—	—	—
Плотность, кг/м <sup>3</sup>			1191	1171	1000	1120	1184	1070	1162
Вязкость, мПа·с			1,98	1,88	1,08	1,46	1,63	1,30	1,47

Продолжение табл. 3.1

Наименование параметров		Вид ионов	Месторождения Тюменской области							
			Мамонтовское		Самотлорское				Правдинское	
			сеноман	БС <sub>10</sub>	сеноман	А <sub>2-3</sub>	А <sub>4-5</sub>	Б <sub>8</sub>	БС <sub>6</sub>	БС <sub>7</sub>
Содер- жание ионов	Макро- компо- ненты, мг-экв/ /л	Cl <sup>-</sup>	306,5	275,00	315,40	430,0	419,9	471,20	226,5	224,00
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	0,13	—	—	—	—	0,4	—
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,0	13,50	2,6	30,0	16,40	3,20	22,8	28,0
		Ca <sup>2+</sup>	22,0	18,10	31,90	64,00	28,37	114,26	4,5	8,3
		Mg <sup>2+</sup>	7,0	3,20	10,44	12,0	27,58	3,94	1,9	2,2
	Микро- компо- ненты, мг/л	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	—	—	—	—	13,00	—	244,8	241,5
		I <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>	22,80/44,60	19,97/53,05	10,10/42,30	13,50/49,10	13,20/59,10	11,2/66,40	20,4/46,30	20,01/44,71
		B <sup>3+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8,80/—	18,20/—	13,20/—	22,00/—	20,60/—	20,6/—	62,3/24,0	-/18,0
		Fe <sup>2+</sup> /K <sup>+</sup>	-/48,00	-/54,00	-/50,00	-/96,00	-/80,00	-/90,00	—	—
		Ba <sup>2+</sup> /Sr <sup>2+</sup>	-/52,00	-/56,00	-/65,30	-/160,00	-/163,00	-/293,8	—	—
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Li <sup>+</sup>	-/0,13	-/9,66	—	—	—	—	—	—	
	F <sup>-</sup> /Si <sup>4+</sup>	-/8,00	1,80/11,70	0,83/3,30	2,16/17,20	2,34/16,50	4,5/18,6	-/30,60	-/37,00	
	NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Fe <sup>3+</sup>	6452,00/—	6153,4/—	6340,0/—	8188,00/—	8748,00/—	8193,0/—	—	—	

Продолжение табл. 3.1

Наименование параметров	Вид ионов	Месторождения Тюменской области							
		Мамонтовское		Самотлорское				Правдинское	
		сеноман	БС <sub>10</sub>	сеноман	А <sub>2-3</sub>	А <sub>4-5</sub>	Б <sub>8</sub>	БС <sub>6</sub>	БС <sub>7</sub>
δН		7,4	—	7,15	7,9	7,6	7,0	6,8	7,6
Плотность, кг/м <sup>3</sup>		—	—	—	1015	1015	1018	1010	1010
Минерализация, г/л		18,0	17,15	18,46	24,3	25,56	27,45	502,5	504,0
Вязкость, мПа·с		—	—	—	1,33	1,33	1,38	1,24	1,24

Продолжение табл. 3.1

Наименование параметров		Вид ионов	Месторождения Гурьевской области (Казахстан)							
			Сев. Магат	Южн. Магат	Ю.-Вост. Магат	Ю.-Вост. Магат	Сев. Магат	Доссор	Зап. Искине	Зап. Искине
Содержание ионов	Макрокомпоненты, мг·экв/л	Cl <sup>-</sup>	2192,40	2433,92	2977,13	4326,76	3728,73	1598,59	3151,44	5288,17
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	—	—	—	Сл.	Сл.	7,75	2,01
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,89	7,33	2,69	2,13	1,15	9,84	24,10	1,87
		Ca <sup>2+</sup>	123,00	81,70	150,70	245,00	176,60	99,50	46,90	82,15
		Mg <sup>2+</sup>	125,58	167,25	149,42	91,67	158,92	145,00	124,50	91,08
	Микрокомпоненты, мг/л	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	—	—	—	399,13	—	—	—	—
		I <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>	0,64/101,50	Сл./100,60	Сл./117,20	2,10/141,40	1,40/132,90	—	—/94,40	—/103,00
		B <sup>3+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	—	—/22,97	—/22,97	—/26,78	—/26,78	—	—	—/15,30
		Fe <sup>2+</sup> /K <sup>+</sup>	—/158,90	—/193,90	—/218,80	—/333,00	—	—	—/444,80	—/453,60
		Ba <sup>2+</sup> /Sr <sup>2+</sup>	9,1/—	11,6/—	10,0/—	10,0/—	10,4/—	—	—	9,1/—
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Li <sup>+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	
	F <sup>-</sup> /Si <sup>4+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	
	NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Fe <sup>3+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	
δН		—	7,0	—	—	6,2	—	5,7	—	
Плотность, кг/м <sup>3</sup>		1,0860	1,0950	1,1110	1,1480	1,1440	1,0595	1,1870	1,1962	
Минерализация, г/л		2227,7	2460,5	2554,9	—	—	—	—	—	
Вязкость, мПа·с		1,31	1,31	1,40	1,42	1,41	1,27	1,91	1,94	

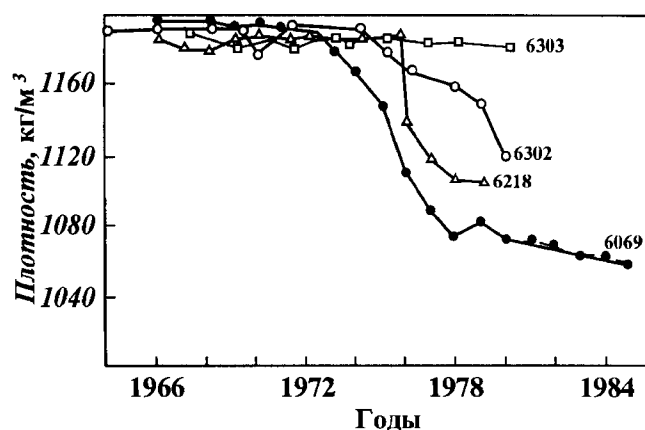


Рис. 3.1. Изменение плотности добываемой воды при заводнении пласта Д<sub>1</sub> Ленингорской площади:  
6303, 6302, 6218, 6069 – номера скважин

Таблица 3.2

**Ионный состав пластовой и закачиваемой вод на месторождениях Татарстана**

Наименование показателей	Концентрация ионов в воде			
	пластовой		закачиваемой	
	мг/л	мг-экв/л	мг/л	мг-экв/л
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	24,4	0,40	122,0	2,00
Cl <sup>-</sup>	159028,0	4485,00	111,9	3,30
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	11,5	0,24	162,9	3,39
Ca <sup>2+</sup>	20042,9	1000,14	97,0	4,34
Mg <sup>2+</sup>	4028,5	331,29	14,5	1,19
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	72548,4	3154,28	72,7	3,16
Σ <sub>i</sub>	255683,7	8971,42	576,0	17,38
pH	6,0	–	7,6	–
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1189,1	–	1000,6	–

В отличие от основных компонентов пластовой воды концентрации ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pH среды при снижении плотности извлекаемой воды увеличиваются. Максимальные значения содержания SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> наблюдаются при плотности 1020 – 1080 кг/м<sup>3</sup> (рис. 3.3). По мере снижения плотности до 1020 кг/м<sup>3</sup> имеющие кислую среду воды девонского и бобриковского горизонтов (pH = 4,2÷6,2) приобретают слабощелочную (pH = 7,0÷7,5) реакцию, приближаясь к pH закачиваемой воды (рис. 3.4).

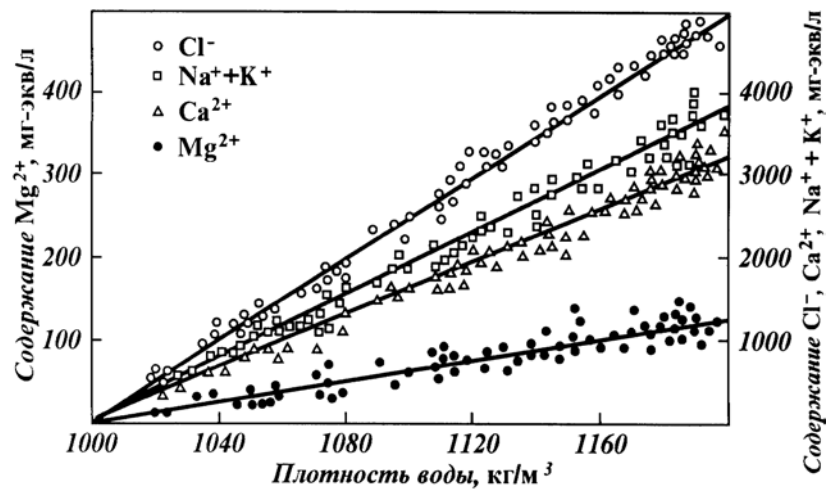


Рис. 3.2. Графики зависимости содержания ионов от плотности пластовой воды

Таблица 3.3

Пределы отклонения фактических значений содержания ионов от расчетных

Ионы	Пределы отклонения, мг-экв/л	Отклонения, %
Ca <sup>2+</sup>	±64,98	±6,15
Mg <sup>2+</sup>	±18,87	±9,2
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	±265,59	±3,2
Cl <sup>-</sup>	±215,80	±2,4

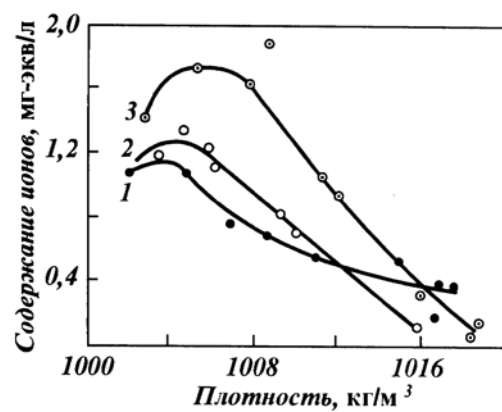


Рис. 3.3. Зависимость концентрации ионов  $SO_4^{2-}$  от плотности попутной воды: 1 – вода скважины № 42 пласта А<sub>4</sub> Козловского месторождения; 2 – вода скважины № 839 пласта Д<sub>1</sub> Ромашкинского месторождения; 3 – вода скважины № 680 пласта Д<sub>1</sub> Ромашкинского месторождения



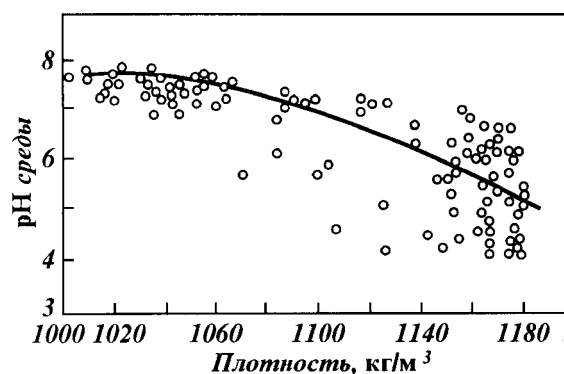


Рис. 3.4. Зависимость pH среды от плотности воды, поступающей из пласта горизонта Д<sub>1</sub> Абдрахмановской площади

По микрокомпонентному составу воды девонского и бобриковского горизонтов относятся к бромисто-железистым (табл. 3.4). В бобриковском горизонте содержание микрокомпонентов в 2 – 2,5 раза меньше, чем в водах девона, что согласуется с выводами других исследователей о росте их концентрации с увеличением глубины залегания пластов [28, 36, 182, 189]. При снижении плотности воды концентрация микрокомпонентов в попутной воде уменьшается.

Содержание ионов в пластовой воде различается как по отдельным месторождениям, так и по разрезу одной и той же залежи, кроме того, общая минерализация и химический состав вод существенно изменяются в процессе заводнения, поэтому необходим дифференцированный подход к выбору химреагентов. С целью оптимального применения химреагентов в технологических процессах необходимо прогнозировать и учитывать изменение состава пластовых вод.

Выполненные исследования позволили предложить методику прогноза ионного состава пластовой воды, используя зависимости содержания ионов от плотности воды (формулы 3.1 – 3.5). Методика основывается на экстраполяции значений плотности воды для каждого объекта (скважины) с использованием фактических данных за

Таблица 3.4

**Содержание микрокомпонентов в пластовых водах**

Горизонт	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Концентрация ионов, мг/л							
		Г <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	B <sup>2-</sup>	MH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Si <sup>2+</sup>
Девонский	1,183	7,44	372,31	11,80	186,70	207,27	1545,67	80,05	438,27
Бобриковский	1,165	7,90	376,12	31,92	153,54	160,95	160,95	–	–

предыдущие 5 – 7 лет. Для краткосрочного прогнозирования были использованы методы аналитической аппроксимации эмпирических данных функций различного вида и математической статистики [117, 122, 222].

Для скважины 6069 Лениногорской площади (см. рис. 3.1) по данным за 1976 – 1979 гг. прогнозируемая область изменения плотности воды описывается аппроксимирующей функцией вида

$$\rho = a_0 t^{b_0} + 1, \quad (3.6)$$

где  $t$  – годы эксплуатации скважины, начиная с первого года прогноза,  $t = 1, 2, 3, \dots, n$ ;  $a_0$  и  $b_0$  – коэффициенты, характеризующие отклонения плотности от единицы.

Подставляя значение плотности в формулу (3.1), получим

$$c_{уд} = c_{уд} a_0 t^{b_0}. \quad (3.7)$$

Для ионов  $Cl^-$  численные значения  $a_0$  и  $b_0$  составляют соответственно 0,1752 и  $-0,4516$ ;  $c_{уд} = 25588,32$  (формула 3.3), тогда

$$c_{Cl} = 25588,32 \cdot 0,1752 t^{-0,4516}. \quad (3.8)$$

Контрольные измерения плотности воды в этой скважине по истечении пяти лет показали, что максимальное отклонение расчетных данных по формуле (3.8) от фактических значений не превышает 4,2 %.

В пластовых водах кроме неорганических соединений содержатся нефтяные и гуминовые кислоты и бензол. По данным института ТатНИПИнефть, в водах бобриковского и девонского горизонтов концентрация нефтяных кислот колеблется в пределах 2,3 – 3,8 г/л, гуминовых 1,7 – 2,0 мг/л. Воды нефтяных месторождений Урало-Поволжья, Западной Сибири, полуострова Мангышлак и других районов содержат богатую и разнообразную микрофлору. Необходимость учета этого при решении промысловых задач показана в работах [21, 22, 69, 19]. Результаты экспериментов показали, что жизнедеятельность микрофлоры пластовых вод приводит к биологическому разложению частично гидролизованных полиакриламидов на 60 – 70 %, что приводит к снижению вязкости раствора полимера в 1,5 – 2,6 раза.

Таким образом, состав и свойства пластовых вод при заводнении нефтяных залежей изменяются в широких пределах. При решении практических задач по выбору способов воздействия на нефтеводонасыщенные пласты этим и обуславливается необходимость детального изучения их и прогнозирования на определенный период как

одного из основных факторов, определяющих выбор химреагента и эффективность его применения.

### **3.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕФТЕЙ С ВОДОИЗОЛИРУЮЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ**

Состав и свойства нефтей различных месторождений, как углеводородного сырья, хорошо изучены применительно к технологическим процессам нефтевытеснения и интенсификации добычи и подготовки ее на промыслах [1, 4, 36, 143, 149, 168, 170, 174, 178 и др.]. Содержание углеводородов в нефти превышает 75 %, а доля неуглеводородных компонентов, таких как сера, кислород и азот, а также металлоорганических компонентов и органических солей колеблется в широких пределах. В пластовых условиях активность определяется главным образом близкими по своим физическим и химическим свойствам асфальто-смолистыми компонентами с молекулярной массой более 500–600 [178]. В отличие от смол, имеющих молекулярную массу 500 – 1000, асфальтены нерастворимы в низших метановых углеводородах  $C_3$ – $C_7$ , имеют более высокую молекулярную массу (1000 – 5000).

В диспергированном состоянии асфальтены не соединяются в большие ассоциаты и не осаждаются из нефти и битума, что объясняется расположением алифатических заместителей по краям асфальтовых молекул, и в зависимости от химического состава нефти асфальтены могут находиться в виде истинных или коллоидных растворов. В высоковязких нефтях асфальтены находятся в коллоидном состоянии, т.е. они представляют дисперсную фазу, а углеводороды и смолы – дисперсионную среду [149, 174].

Смолы и асфальтены – наиболее полярные компоненты нефти, что обусловлено наличием гетероатомов и функциональных групп. В асфальтенах содержится до 0,2 % (масс.) ванадия и 0,06 % никеля, образующих металлоорганические комплексы (порфирины). Поверхностная активность порфиринов зависит от содержания в их молекулах карбоксильных групп, придающих молекуле четко выраженный полярный характер [115, 149]. С увеличением содержания порфиринов поверхностная активность асфальтенов, а следовательно, и нефтей, повышается.

В процессах вытеснения нефти из пористой среды основное внимание уделяется таким параметрам, как межфазное натяжение, вязкость, а при добыче нефти – выделению ее отдельных компонентов (парафинов и асфальтосмолистых веществ). Влияние нефтей на свойства химически активных водоизолирующих материалов прак-

тически мало изучено, хотя взаимодействие их является сложным процессом, сопровождающимся образованием соединений с новыми свойствами. При этом необходимо учитывать такие противоречивые особенности технологического процесса, как закупоривание обводненных зон пласта при увеличении проницаемости относительно нефти.

Свойства нефтей необходимо рассматривать, с одной стороны, для выявления возможности селективного воздействия на продуктивный пласт, с другой – для изыскания таких реагентов, которые при взаимодействии с нефтью образуют в нефтенасыщенном коллекторе водоизолирующую массу.

Многие нефти в пластовых условиях обладают структурно-механическими свойствами [74]. Поверхностно-активные компоненты нефти образуют пространственную структуру, препятствующую движению нефти в пористой среде. Вязкость пластовой воды, как правило, не превышает 1,4 – 1,9 мПа·с, что в несколько раз ниже вязкости нефти. Эта особенность свойств пластовых жидкостей, обуславливающая различный характер сопротивления пористой среды, способствует избирательному нагнетанию технологической жидкости в обводненную часть пласта и была использована на Туймазинском месторождении при селективном ограничении водопритокков в добывающие скважины с применением отверждающих смол ТСД-9 [31] и на Самотлорском – с применением глинистой суспензии [11]. Нефть по своим поверхностным свойствам относится к гидрофобным жидкостям, чем обуславливается низкая фазовая проницаемость пород для гидрофильных водоизолирующих составов.

Избирательное действие реагентов (см. табл. 2.6) способствует изменению свойств поверхности пород, находящихся в контакте с нефтью [115]. Нефти, содержащие нафтеновые кислоты, проявляют высокие поверхностно-активные свойства относительно щелочей. Проницаемость нефтенасыщенной части коллектора сохраняется после обработки пластов ионогенными полимерами типа ПАА при существенном уменьшении ее в водонасыщенной части в результате адсорбции на поверхности породы и механического удержания полимерных частиц [55, 114 и др.]. В нефтяной среде частично гидролизированные полиакриламиды не проявляют свои ионогенные свойства и адсорбируются значительно меньше, чем в водной среде. Как показали результаты исследований на линейных моделях пласта с пористой средой из кварцевого песка, при одинаковых условиях фильтрационное сопротивление нефтенасыщенных интервалов снижается существенно, чем водонасыщенных (табл. 3.5).

Таблица 3.5

**Изменение остаточного фактора сопротивления нефтеводонасыщенных пластов при обработке полимерами**

Проницаемость пласта, мкм <sup>2</sup>	Остаточный фактор сопротивления после обработки					
	гипаном		МАК-ДЭА		ПАА	
	вода	нефть	вода	нефть	вода	нефть
0,55	6,5	2,95	4,9	1,68	2,5	1,20
1,22	14,4	1,85	10,1	0,89	1,6	1,10
1,80	16,0	1,51	12,1	1,16	1,3	1,04
2,20	28,1	1,28	15,9	1,00	1,1	1,00

Более низкое фильтрационное сопротивление нефтенасыщенной пористой среды по сравнению с водонасыщенной при обработке указанными полимерами связано не только с адсорбционными процессами, но и взаимодействием полимеров с нефтью. Как показали результаты экспериментальных исследований, при смешении раствора гипана с нефтью, как и с эмульсией электролитов, образуется подвижная масса, которая сохраняет свою подвижность и после интенсивного перемешивания (табл. 3.6). Однако ввиду быстрого расщепления смеси на гипан и эмульсию не всегда удавалось оценить ее вязкость вискозиметром ВПЖ-3. Во всех случаях в присутствии нефти гипан не высаживался из раствора, в том числе и при длительном хранении смеси. Отсутствие обменных реакций между частично гидролизованным ионогенным полимером и низкомолекулярными электролитами при наличии нефти можно объяснить наличием углеводородной оболочки на поверхности полимерного раствора, экранирующей катионы, образующейся в результате взаимодействия функциональных групп полимера с химически активными компонентами нефти. Таким образом, селективность воздействия ионогенных полимеров на нефтеводонасыщенный пласт основывается не только на высаживании полимера катионами пластовых вод, как утверждается во многих работах, но и на взаимодействии с нефтью.

Возможность получения водоизолирующих композиций в пласте с участием нефти основывается на следующих ее свойствах. Смолистоасфальтеновые вещества (САВ) подвергаются таким химическим превращениям [149], как окисление, галогенирование, гидрирование, хлорметилирование и конденсация асфальтеновых концентратов с формальдегидом. В условиях высоких температур (более 370 К) сульфирование САВ приводит к образованию полифункциональных катионитных мембран, которые могут быть использованы как водоизолирующий материал. Реакция может протекать и при низких тем-

Таблица 3.6

**Характеристика продуктов взаимодействия гипана с эмульсией нефти и электролитов при объемном соотношении 1:2**

Состав эмульсии, см <sup>3</sup>			Плотность эмульсии, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость смеси гипана с эмульсией, мПа·с	Состояние смеси гипана с эмульсией
нефть	пластовая вода горизонта Д <sub>1</sub>	25%-ный раствор CaCl <sub>2</sub>			
200	–	–	889	–	Происходит расслоение нефти и гипана
198	2	–	892	–	Расслоение эмульсии и гипана
190	10	–	892	–	Расслоение эмульсии и гипана
180	20	–	898	–	Расслоение, в зоне контакта образуется загущенная масса
100	100	–	1042	167,1	Расслоение, в зоне контакта образуется загущенная масса
50	150	–	1099	–	Образуется подвижная масса при смешении, затем происходит расслоение
–	150	–	–	–	Структурированная масса
190	–	10	–	35,8	Расслоение, в зоне контакта образуется загущенная масса
180	–	20	–	44,0	Расслоение, в зоне контакта образуется загущенная масса
150	–	50	–	79,0	При перемешивании образуется вязкая масса, эмульсия и гипан расслаиваются
100	–	100	–	176,0	При перемешивании образуется вязкая масса, эмульсия и гипан расслаиваются
50	–	150	–	–	При перемешивании образуется вязкая масса, эмульсия и гипан расслаиваются
10	–	190	–	–	При перемешивании образуется вязкая масса, эмульсия и гипан расслаиваются

пературах с образованием кислого гудрона и других сульфопродуктов [150].

Исследования показали, что количество и свойства образующегося кислого гудрона зависят от содержания в нефти асфальтенов и смол. Так, на Ромашкинском месторождении с учетом одинаковых объемов из нефти девонского горизонта при взаимодействии с серной кислотой выделяется в 2,7 раза меньше кислого гудрона, чем из нефти верхнего карбона. Методические вопросы этих исследований приводятся в работах [92, 155, 192]. При превращении кислого гудрона в водоизолирующую массу его вязкость со временем в результате структурирования смол и асфальтенов возрастает до  $(9 - 11) \cdot 10^3$

мПа·с. Исследование свойств нефтей, проведенные применительно к решению задач охвата пластов воздействием, позволили разработать новые методы ограничения притока вод в добывающие скважины с применением нефтесернокислотной смеси (НСКС) [13]. Метод основывается на превращении асфальтенов и смол нефти в кислый гудрон в условиях обводненного пласта. На этой же основе разработан метод [14] с учетом высокотемпературных условий (373 – 473 К), когда в пласт закачиваются отходы процесса алкилирования парафиновых углеводородов олефиновых фракций в присутствии  $H_2SO_4$ . При высоких температурах в результате реакции сульфирования, разложения сульфосоединений окисления образуется твердый продукт. В первом и во втором методе продуктивный пласт служит реактором термохимических процессов взаимодействия кислоты с нефтью и другими элементами пластовой системы.

### ***3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРОД ПРОДУКТИВНОГО ПЛАСТА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К РЕШЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИТОКА ВОД В СКВАЖИНЫ***

В системе пласт – технологическая жидкость породы являются, с одной стороны, средой, вмещающей пластовые и технологические жидкости, а с другой – активным компонентом взаимодействующей системы. По изменению коллекторских свойств пород в результате взаимодействия оценивается эффективность применения химреагентов для воздействия на обводненный пласт. Изучение физико-химических свойств пород обуславливается изысканием таких реагентов, которые при взаимодействии с ними в нефтеводонасыщенном пласте могут образовывать водоизолирующую массу. Известно, что минеральный состав породы обуславливает ее коллекторские (фильтрационно-емкостные), физико-химические (адсорбционные) и химические свойства. При закачивании реагентов в пласт наряду с процессами адсорбции и изменения поверхностных свойств происходит также химическое взаимодействие реагентов с минеральными составляющими коллекторов.

Продуктивные пласты основных месторождений представлены терригенными и карбонатными отложениями. Типичным для терригенных отложений является замещение коллекторов, представленных песчаниками и алевролитами, глинистыми породами, что обуславливает литологическую неоднородность [80, 141, 174, 184, 188, 201 и др.] По гранулометрическому составу породы коллектора в терригенных отложениях, в частности горизонта  $D_1$  месторождений

Урало-Поволжья, содержат размеры зерен 0,06 – 0,14 мм до 87 – 92 %, частицы мелкоалевролитовые (0,01 – 0,05 мм) – до 6 – 10 % и пелитовые (менее 0,01 мм) – до 2 – 3 % [80]. По минеральному составу песчано-алевролитовая фракция этого горизонта является мономинеральной, содержание кварца в ней составляет 98 – 99 %. В небольшом количестве присутствуют полевые шпаты, мусковиты и обычный комплекс аксессуарных минералов. Пелитовая фракция представлена полиминеральным составом, в котором преобладают кварц и кальций. В глинистой фракции (мелкопелитовая с размерами зерен менее 0,001 мм) преобладает каолинит, в несколько меньшем количестве присутствуют гидрослюда, галлуазит, кварц и кальций [40, 80, 126]. В девонских песчаниках содержится около 1 % этой фракции, и, присутствуя в виде незначительной примеси, она приводит к уплотнению породы и развитию скварцования. В еще меньшем количестве в цементирующем материале отмечается присутствие регенерационного кварца и карбонатного цемента. В полимиктовых коллекторах месторождений п-ова Мангышлак, Среднего Приобья и Западной Сибири цементирующий материал в породах преимущественно глинистый, присутствует также регенерационный кварц [80, 135]. Алевролиты по минеральному составу не отличаются от песчаников, но более глинисты и карбонатны. Содержание последних достигает 9 %.

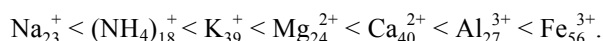
Размеры пор для пород терригенных отложений распределяются следующим образом: до 12 мкм – 16,65 %; от 12 до 16,8 мкм – 62,69 %; от 16,8 до 22,5 мкм – 16,26 %, от 22,5 до 32,05 мкм – 4,4 %. Преобладание в продуктивном пласте каналов диаметром от 12 до 16,8 мкм (62,69 %) является предпосылкой для неравномерной фильтрации жидкостей [186].

Большинство минералов, встречающихся в породах, имеют отрицательный потенциал. Исключение составляет  $\text{CaCO}_3$ , который в зависимости от происхождения может иметь либо "+", либо "-" потенциал. Карбонаты неорганического происхождения (кальцит, арагонит, доломит, сидерит, перекристаллизованные чистые известняки, мрамор) в водных растворах электролитов обнаруживают положительный потенциал, а органического происхождения (ископаемые коралловые полигняки, современные и древние ракушники) могут иметь отрицательный потенциал [174]. Наличием заряда на поверхности обуславливается одно из важных физико-химических свойств пород продуктивного пласта – адсорбция, которая в определенных условиях способствует удержанию в пласте полимеров, ПАВ и других реагентов. Частицы этих реагентов могут "пришиваться" к породе, например, в результате взаимодействия с катионами поливалент-



ных металлов, находящимися на поверхностных адсорбционно-активных центрах.

Взаимодействие химпродуктов с породами продуктивных пластов основывается на их химическом составе и способности к обменным реакциям. Применительно к решению задач ограничения движения вод с использованием компонентов породы представляют интерес процессы, приводящие к изменению структуры минералов с выделением новых продуктов, которые могут служить наполнителями в водоизолирующем составе или выполнять другие функции в зависимости от свойств реагентов. Указанная особенность свойств пород наиболее полно характеризуется энергией поглощения породами различных катионов, которая зависит от атомной массы и валентности и возрастает с их увеличением [174]:



Общая сумма обменных катионов составляет обменную емкость, величина которой зависит от величины коллоидного комплекса, минералогического состава и pH раствора [174, 209]. Особое положение занимает водородный ион, по энергии поглощения он превышает  $\text{Ca}^{2+}$  и находится между кальцием и алюминием. Являясь наиболее активным агентом химического разрушения горных пород, он, как следует из энергетических расчетов, не только не требует энергии извне для разрыва связей в решетке минералов, но и способствует при этом ее выделению. Высокая активность  $\text{H}^{+}$  в химическом разрушении минералов объясняется тем, что, обладая ничтожными размерами, он легко проникает в решетку минерала и разрывает связи, для чего необходимы наличие "дырки" в кристаллической решетке и дефицит положительных зарядов в ней. В этом отношении наиболее благоприятными оказались минералы, содержащие, во-первых, крупные катионы  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в кристаллической решетке (полевые шпаты, амфиболы, пироксены, слюды) и, во-вторых, обладающие наибольшим количеством дефектов в структурах (алюмокислородные тетраэдры и др.). Благодаря несоизмеримости, например в структуре силикатов ребер кремнекислородных тетраэдров с размерами крупных катионов, водород легко проникает в решетку этих минералов и образует с кислородом в вершине алюмосиликатных тетраэдров прочную  $\text{OH}^{-}$  группу, разрывая кислородные мостики  $\text{Si}^{4+}-\text{O}-\text{Al}^{3+}$  [209]. Наиболее устойчивы к разрушению минералы, не содержащие крупные катионы типа кварца.

Наименее активными компонентами пород являются зерна кварца (кремнезема), которые могут растворяться только в плавиковой кислоте и медленно в растворах щелочей. Растворы кислот (серной, соляной и др.) в первую очередь взаимодействуют с карбонатными

породами и цементом. Известняк ( $\text{CaCO}_3$ ), доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ) легко растворяются в соляной и азотной кислотах. При взаимодействии карбонатных пород с серной кислотой образуется малорастворимый гипс, объем которого в 1,5 – 2,0 раза превышает объем исходного материала [150]. Для изучения возможности использования отреагировавшей с нефтью серной кислоты была исследована ее способность вступать в реакцию гипсообразования с карбонатом кальция, превращая последний в водоизолирующую массу (табл. 3.7).

Неполное растворение карбонатов, по-видимому, связано с образованием мелкокристаллического гипса, экранирующего контакт серной кислоты с породой, и обволакиванием присутствующими в кислоте органическими примесями [150, 215]. Возможность реализации данного принципа образования водоизолирующей массы испытывалась на промыслах ОАО "Татнефть". На основе этого принципа был разработан новый высокоэффективный способ ограничения водопритоков в добывающих скважинах [13].

Таблица 3.7

**Результаты исследований взаимодействия алкилированной серной кислоты с нефтью и карбонатом кальция**

Объемное соотношение исходных АСК и нефти	Время контакта АСК с нефтью, ч	Содержание свободной кислоты, % (масс.)	Количество прореагировавшего $\text{CaCO}_3$ , % (масс.)
1:1	3	74	75
1:1	5	80	73
1:2,5	3	93	72
1:2,5	6	92	63
1:3,0	96	67	75

Аналогичные процессы растворения (выщелачивания) компонентов горных пород происходят также при воздействии пресной и насыщенной углекислым газом вод, а также водных растворов электролитов. В этом случае взаимодействие веществ идет очень медленно. При воздействии химически чистой воды в течение 15 лет на базальт, роговую обманку, ортоклаз и микроклин в раствор переходит соответственно 1,01; 0,805; 0,418; 0,365 % от веса исходных пород [125]. Минеральные компоненты пласта химически взаимодействуют с водой, водными растворами (кислыми, нейтральными и щелочными). Наряду с растворением минералов и горных пород происходят обменные реакции между ними и солевыми растворами. Поверхность минеральных зерен в результате взаимодействия с растворами изменяет свой химический состав и физико-химические свойства. Эксперименты по исследованию растворимости (разруше-

ния) минералов пород в воде проведены в основном в статических условиях. При заводнении продуктивных пластов, длительность которого составляет 25 – 50 лет, указанные процессы происходят в динамических условиях фильтрации воды, что дает основание предположить возможность перехода в раствор большего объема пород. Растворение приведенных выше минералов в воде позволяет объяснить образование высокопроницаемых промытых зон в коллекторе при фильтрации закачиваемой воды в течение многих лет. Увеличение их проницаемости происходит не только из-за выноса неустойчивых глинистых пород, но и из-за растворения минеральных компонентов пласта. Для оценки реальных возможностей использования указанных особенностей пород был проведен анализ химсостава пород по методикам, приведенным в работе [174]. В качестве образцов использовались породы, извлеченные из продуктивного горизонта в виде кернов, которые измельчались перед анализом. Приготовленные образцы подвергались валовому (силикатному) анализу для определения в них содержания окислов и катионному обмену для определения количества обменных катионов (табл. 3.8). По результатам исследований было установлено, что главное отличие пород месторождений Татарстана и п-ова Мангышлак состоит только в количественном содержании окислов. Основным компонентом в терригенных пластах является кварц, содержание которого изменяется от 85 до 99 % к весу сухого образца. Наибольшей обменной емкостью обладают породы месторождений полуострова Мангышлак – 15,7 – 18,9 мг·экв, для нефтяных месторождений Татарстана – 6,23 – 10,4 мг·экв, что обусловлено минеральным составом цементирующего вещества. В породах – коллекторах п-ова Мангышлак в глинистом

Таблица 3.8

**Результаты исследований химического состава пород продуктивных горизонтов нефтяных месторождений п-ова Мангышлак и Татарстана**

Химический состав пород	Содержание, % к массе сухого образца					
	Узень XIV, скв. 3100	Жетыбай XII, скв. 245	Каламкас, скв. 78	Ромашкинское Д <sub>1</sub> , скв. 2340	Н.-Елховское С <sub>1</sub> , скв. 2637	Ромашкинское Д <sub>1</sub> , скв. 15593
<i>Карбонатный анализ (кислотная вытяжка из исходного образца)</i>						
Нерастительный остаток	0,58	92,74	34,93	98,12	99,68	99,67
SiO <sub>2</sub> общая	0,23	1,41	2,01	0,45	0,30	0,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,80	2,69	0,09	0,00	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,11	0,00	0,00	Следы	Следы
FeO	0,06	0,69	2,12	0,12	Следы	Следы
CaO	0,46	0,27	0,56	0,56	0,00	0,07
MgO	0,55	0,50	0,90	0,05	0,00	0,05
Na <sub>2</sub> O	—	0,12	1,36	—	—	—
K <sub>2</sub> O	—	0,14	0,14	—	—	—
SO <sub>3</sub> общая	Следы	0,00	0,27	0,09	0,00	0,08
CO <sub>2</sub>	42,57	0,50	0,80	0,65	0,20	0,20
Прочее	44,69	2,82	4,35	0,82	0,33	0,36
Сумма	99,57	99,60	99,33	99,30	99,31	99,36
Влага при 105°	0,15	0,35	0,58	0,16	0,08	0,09
<i>Силикатный (валовый) анализ</i>						
SiO <sub>2</sub> общая	0,08	79,5	70,90	97,03	98,62	98,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	9,74	10,69	0,00	0,00	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,40	0,52	0,12	0,08	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	1,79	3,80	0,29	0,29	0,29
CaO	53,52	0,56	1,12	0,84	0,14	0,14
MgO	0,70	0,65	1,10	0,05	0,00	0,00
Na <sub>2</sub> O	0,09	2,44	3,41	0,05	0,06	0,03
K <sub>2</sub> O	0,00	2,12	3,15	0,08	0,09	Следы
SO <sub>3</sub> общая	1,29	0,37	1,21	0,36	0,34	0,18
Прочее	44,69	2,82	4,35	0,82	0,33	0,36
Сумма	99,40	99,94	99,25	99,91	99,95	99,71
<i>Катионный обмен</i>						
Ca <sup>2+</sup> , мг-экв	11,54	11,96	12,30	9,59	5,43	5,43
Ca <sup>2+</sup> , %	0,32	0,33	0,34	0,27	0,15	0,15
Mg <sup>2+</sup> , мг-экв	0,00	0,85	1,19	0,00	0,00	0,00
Mg <sup>2+</sup> , %	0,00	0,01	0,014	0,00	0,00	0,00
MgO, %	0,00	0,017	0,02	0,00	0,00	0,00
Na <sup>+</sup> , мг-экв	0,60	1,60	4,46	0,50	0,60	0,65
Na <sup>+</sup> , %	0,014	0,037	0,10	0,01	0,014	0,015
Na <sub>2</sub> O, %	0,019	0,05	0,14	0,015	0,019	0,02
K <sup>+</sup> , мг-экв	0,20	1,30	1,01	0,36	0,20	0,31
K <sup>+</sup> , %	0,007	0,05	0,04	0,014	0,007	0,012
K <sub>2</sub> O, %	0,009	0,06	0,05	0,017	0,009	0,014
Σ, мг-экв	12,34	15,71	18,96	10,45	6,23	6,39

цементе преобладают монтмориллониты и смешанно-слойные образования, характеризующиеся высокими обменными способностями. Обменная способность пород карбонатных отложений на 22 – 35 % ниже, чем терригенных.

Химическая активность пород нефтяных месторождений полуострова Мангышлак, полимиктовых коллекторов залежей Западной Сибири значительно выше, чем у пород нефтяных месторождений Татарстана. Этому способствует большое содержание глин и карбонатных компонентов, что, в свою очередь, является причиной сравнительно интенсивного разрушения, и не только при прокачивании кислот и щелочей, но и воды, используемой для заводнения. Химическая активность при взаимодействии с водой или растворами солей определяется в значительной степени поверхностным растворением глинистых частиц, между глиной и раствором происходит обмен катионов. Этот процесс обмена можно рассматривать как адсорбционный между глинистыми частицами и внешним раствором. В технологических процессах бурения скважин диспергирование глин, способность к обменным реакциям и их адсорбционные свойства широко используются для приготовления коллоидных растворов, большинство которых основывается на взаимодействии глинистых частиц с различными химпродуктами, в том числе и с полимерами. Глины отличаются от других пород лишь количественным содержанием окислов (табл. 3.9).

В глинистых породах различного возраста преобладает гидрослюда, на втором месте – минералы монтмориллонита, на третьем – каолинит. Химическая активность при взаимодействии с водой или

Таблица 3.9

**Химический состав глинистых пород по месторождениям, % (масс.)**

Химический состав глин	Тип глины			
	каолинитовая (п-ов Мангышлак)	монтмориллонитовая (Азербайджан)	гидрослюдистая (Ленинградская обл.)	гидрослюдистая (Прикаспийская впадина)
SiO <sub>2</sub>	46,87	65,04	51,21	53,13
TiO <sub>2</sub>	0,64	0,21	0,33	0,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,85	17,07	21,23	22,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,98	3,39	4,90	3,20
FeO	–	0,21	2,94	2,16
CaO	0,67	0,83	1,29	1,18
MgO	1,18	3,53	4,24	3,43
K <sub>2</sub> O	0,51	0,15	6,23	5,96
Na <sub>2</sub> O	0,38	2,37	0,33	0,29
H <sub>2</sub> O	7,31	5,17	4,36	5,62
Прочее	2,72	6,11	7,23	1,87

Таблица 3.10

## Примерный химический состав пластовых вод, нефтewодосодержащих пород

Наименование	Химический																						
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	I <sup>-</sup> / Br <sup>-</sup>																
Пластовая и закачиваемая воды	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	I <sup>-</sup> / Br <sup>-</sup>																
Породы терригенных отложений	Ti	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	MnO																
Породы карбонатных отложений	—	SO <sub>3</sub>	—	CaSO <sub>4</sub>	MgO	—	—																
Глины	TiO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	—																
Реагенты ассортимента водоизолирующих материалов (для полимера)	$-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-(\text{CH}_2-\text{CH})_m-(\text{CH}_2-\text{CH})_p-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">NaOOC</td> <td style="text-align: center;">H<sub>2</sub>NaOC</td> <td style="text-align: center;">CH</td> <td style="text-align: center;">H<sub>2</sub>NaOC</td> <td style="text-align: center;">(гипан)</td> <td style="text-align: center;">(полиакриламид)</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>															NaOOC	H <sub>2</sub> NaOC	CH	H <sub>2</sub> NaOC	(гипан)	(полиакриламид)		
NaOOC	H <sub>2</sub> NaOC	CH	H <sub>2</sub> NaOC	(гипан)	(полиакриламид)																		

растворами солей определяется в значительной степени поверхностным растворением глинистых частиц – между глиной и раствором происходит обмен катионов. Этот процесс обмена можно рассматривать как адсорбционный процесс между глинистыми частицами и внешним раствором.

Наличие у глинистых частиц положительного заряда позволяет использовать в технологических процессах очистки воды полимеры анионного характера [9, 166, 209].

Неустойчивость глинистых пород продуктивного пласта, диспергирование в водной среде, фильтрация мелкодисперсных твердых частиц глин и взаимодействие с химпродуктами на основе адсорбционных процессов являются надежной основой применения этих частиц в технологических процессах ограничения движения вод в обводненных зонах нефтяного коллектора, в том числе использования одного из компонентов продуктивного пласта в качестве водоизолирующего материала.

Продуктивные пласты представляют собой проницаемую систему горных пород, химические составы которых близки между собой и отличаются главным образом по количественному содержанию отдельных компонентов. Другим отличительным признаком является величина емкости обмена и содержание минералов с крупными катионами, высокие значения которых свидетельствуют о неустойчивости пород при взаимодействии с технологическими жидкостями (табл. 3.10).

При взаимодействии пород продуктивного пласта с закачиваемой водой, которая может иметь кислую, нейтральную и щелочную среду, происходит растворение составляющих пласт минералов, час-

**и водоизолирующих составов**

состав					
$B^{3-}/NH_4^+$	$Fe^{2+}/K^+$	$Ba^{2+}/Sr^{2+}$	$B_2O_3/Li^+$	$F^-/Si^{4+}$	$CO_2^-/Fe^{3+}$
$B_2O_3$	$FeO/K_2O$	$SrO$	$P_2O_5/Li_2O$	$F^-/SiO_2$	$Fe_2O_3$
—	—	—	—	—	$CaCO_3$
—	$K_2O$	—	—	$SiO_2$	$CaMg(CO_3)_2$
			R		$Fe_2O_3$
					R—
$OSO_3H$					
			$Cl-(Si-O-Si)_n-Cl$		
			$OC_2H$ $OC_2H_5$		
			(хлорсиланы)		(серная
кислота)					

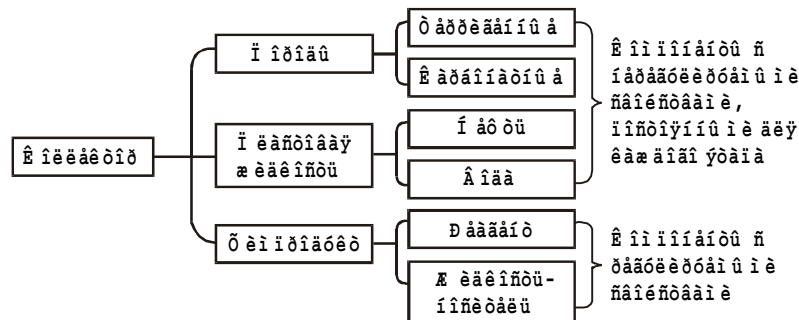
тичное его разрушение и образование промытых зон, в результате чего проницаемая неоднородность продуктивного пласта усиливается.

При закачивании технологических жидкостей происходят обменные реакции как с пластовыми жидкостями, так и с минералами пород. В результате поверхность зерен минералов изменяет свои физико-химические свойства, образуются новые минералы и химические соединения, переходящие в закачиваемую в пласт композицию. На основании этого породы пласта можно рассматривать как составляющие для образования водоизолирующей массы. Из множества вариантов использования компонентов пласта с указанной целью для реализации рекомендованы продукты взаимодействия карбонатных составляющих пород с кислотами и глинистые породы, обладающие большой емкостью обмена.

**3.4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОИЗОЛИРУЮЩИХ  
МАТЕРИАЛОВ С ПРОДУКТИВНЫМ ПЛАСТОМ**

Продуктивный пласт нефтяных месторождений представляет собой сложную из пород различного минералогического состава (см. табл. 3.10) трещиновато-пористую среду, насыщенную нефтью и водой. Эта система, состоящая из пород и пластовых жидкостей, в начальных условиях находится в равновесном состоянии. При введении в коллектор технологической жидкости равновесие нарушает-

ся, возникает новая система порода – пластовая жидкость – технологическая жидкость, в которой происходят сложные химические взаимодействия между компонентами пластовой системы и закачиваемых жидкостей. Схематично взаимодействующую в коллекторе систему можно представить в следующем виде.



Возникающий при этом градиент химического потенциала, который зависит от вида и концентрации компонентов системы, вызывает перемещение веществ в пористой среде, т.е. градиент химического потенциала становится движущей силой процесса взаимодействия системы. В большинстве технологических операций, основанных на применении химпродуктов, указанный процесс носит диффузионный характер. Вследствие этого движение пластовой воды, представляющей коллоидный раствор, сопровождается различными видами взаимодействия с твердыми частицами породы. В результате изменяются свойства и воды, и твердого тела, а в зависимости от расстояния и времени изменяется и сам характер взаимодействия [152]. При заводнении пластов с применением пресных вод диффузионный переход частиц пород в раствор сопровождается увеличением коэффициента проницаемости пласта.

К таким процессам следует отнести возникновение осмотического давления поровой воды в водонасыщенных породах, содержащих водорастворимые соли. Оно обусловлено изменением концентрации раствора в порах грунта в направлении фильтрации. Осмотический напор в поровой воде может сильно увеличить или уменьшить избыточный напор воды при гравитационной фильтрации и даже изменить его знак [152].

Особенности перемещения веществ под действием градиента концентраций остаются в силе при закачивании в пласт технологических растворов на водной основе, имеющих иной химический потенциал, чем пластовые жидкости. В результате обменных процессов под действием диффузионных и осмотических сил в



под действием диффузионных и осмотических сил в пластовых условиях происходит изменение фазового состояния ионогенных полимеров от жидкого до твердого [55], осаждение дисперсий латексов, мылонафтов [10, 96, 103]. Химические реакции сульфирования нефти приводят к образованию, с одной стороны, сульфокислот, способствующих вытеснению нефти из пласта [150], с другой, – кислого гудрона, который в определенных физико-геологических условиях может применяться в качестве водоизолирующего агента. В зависимости от свойств химреагентов и компонентов продуктивного пласта может образоваться нефтewытесняющий агент, водоизолирующее соединение или средство ОПЗ, изменяющее фазовую проницаемость пород относительно нефти или воды.

Взаимодействие горных пород с технологическими жидкостями можно отнести к гетерогенным процессам, которые состоят из следующих стадий:

диффузия реагента из жидкой фазы и реакционной поверхности твердого тела;

химическая реакция между обоими веществами;

унос продуктов реакции с поверхности.

В порах и трещинах, через которые происходит фильтрация вводимых в коллектор жидкостей, реагент первоначально вступает во взаимодействие с пластовой жидкостью как на фронте передвижения, так и в зоне контакта с породой, на которой образуется промежуточный слой (рис. 3.5). Свойство жидкости этого слоя во многом предопределяет характер взаимодействия закачиваемого реагента с минералами продуктивного пласта [115]. Закачиваемая вода на поверхности пород, наряду с образованием фазы с особыми свойствами, вступает в химическое взаимодействие с твердой поверхностью, образуя новые соединения, приводящие к некоторым изменениям их свойств, а в определенных условиях – к затуханию фильтрации [142]. Более интенсивно в этот процесс включаются глинистые минералы, обладающие свойством диспергироваться в результате ионообменных процессов в водном растворе. Совершенно иной характер носит взаимодействие реагентов с поверхностью пород, покрытых нефтью. Промежуточный слой, образующийся на поверхности пород из молекул углеводородов, обладает большой упругостью, и его толщина достигает  $(0,4 - 0,8) \cdot 10^{-8}$  м [27]. Это препятствует непосредственному контакту химреагентов с минералами, а следовательно, проявлению адгезионных сил между ними и химических реакций.

Выбор ионогенных полимеров в зависимости от свойств пластовых жидкостей для заводнения залежей объясняется следующим образом. Жидкость-носитель (вода) в кварцевых коллекторах существ-

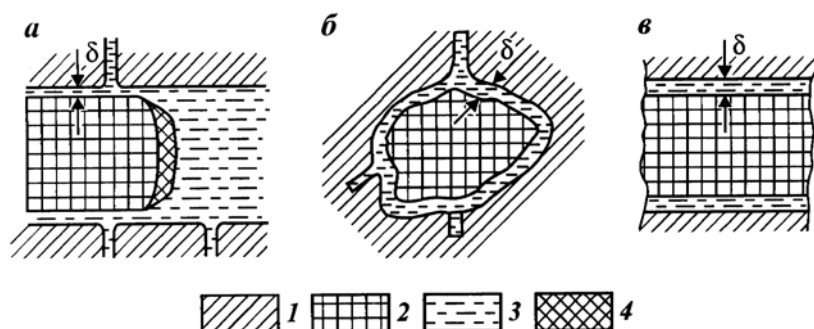


Рис. 3.5. Схема расположения компонентов системы горная порода – пластовая площадь – технологическая жидкость:

*a* – в канале пористой среды; *б* – сечение канала "а"; *в* – часть трещины; 1 – порода; 2 и 3 – соответственно технологическая и пластовая жидкости; 4 – зона смешения

венного влияния на фильтрационные свойства не оказывает. Основное изменение гидродинамики обводненного пласта происходит в результате взаимодействия полимерных частиц непосредственно с породой и пластовыми жидкостями. Диффундируя из жидкой фазы, они адсорбируются и механически удерживаются в пористой среде. Экспериментальные исследования, проведенные с гипаном и полиакриламидами, показали, что механизм изменения фильтрационного сопротивления пористой среды зависит от минерализации воды. В связи с этим для ограничения притока минерализованных вод в скважины были рекомендованы производные акриловых кислот с высокой степенью гидролиза, позволяющие использовать в качестве структурообразователя катионы поливалентных металлов пластовых вод [55, 99, 100]. Полиакриламидами, наоборот, водоизолирующие свойства проявляют в среде пресных вод, резко теряя свои вязкостные свойства при незначительном содержании солей – более 4 – 5 г/л [58, 60], что исключает превращение компонентов пластовой воды в водоизолирующую массу. В то же время ПАА обладают высокими флокулирующими свойствами относительно дисперсных частиц горных пород, находящихся во взвешенном состоянии. Это свойство полиакриламидов было реализовано для превращения мелких частиц пород в водоизолирующую массу в слабоминерализованной воде [13, 155].

Выбор реагента должен производиться в зависимости от физико-химических свойств пород и пластовых жидкостей с учетом изменения химического потенциала компонентов пластовой воды при заводнении и прогноза ее ионного состава с использованием зависимо-

сти его от плотности воды (формулы 3.2 – 3.8) по приведенной выше методике.

Другим важным фактором взаимодействия химреагентов является избирательность действия закачиваемых реагентов на водонасыщенные зоны коллектора. В решении задачи избирательного воздействия на частично обводненные пласты практически фокусируются все основные требования к химпродуктам, применяемым для управления подвижностью пластовых жидкостей:

- фильтруемость в пористую среду;

- избирательность физико-химических свойств относительно нефти и воды;

- регулируемость процесса физико-химических превращений в пластовых условиях во времени и фильтрационных характеристик пород в зависимости от состава и коллекторских свойств.

Избирательность действия ионогенных полимеров на обводненные продуктивные пласты практически целиком и полностью основывается на физико-химических процессах взаимодействия с пластовыми жидкостями. Наряду с изменяющимися в водной среде свойствами они практически инертны относительно углеводородных жидкостей, т.е. в них не проявляется ионная сила полиэлектролитов. Детализация перечисленных процессов относительно ионогенных полимеров показывает, что селективному воздействию способствуют следующие физико-химические факторы:

- изменение фазового состояния в водной среде;

- химическая инертность относительно нефти;

- изменение поверхностных свойств полимерного раствора в контакте с нефтью;

- образование пограничного раствора в контакте с нефтью;

- более высокая вязкость нефти по сравнению с водой;

- низкая фазовая проницаемость нефтенасыщенного коллектора для гидрофильных жидкостей.

Анализ свойств водоизолирующих материалов и компонентов продуктивного пласта и изменений, происходящих при взаимодействии их между собой, показывает, что указанными физико-химическими процессами можно управлять выбором химреагентов.

При разработке новых технологий воздействия на обводненный пласт предложена методика выбора реагента, основанная на оценке следующих физико-химических процессов взаимодействия их с водоизолирующими химреагентами:

- физико-химическое превращение технологической жидкости при взаимодействии с пластовой водой и нефтью;

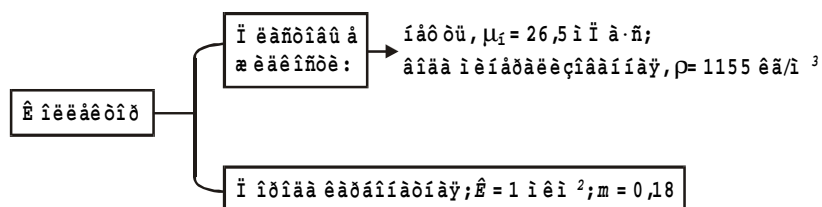
- взаимодействие реагентов технологической жидкости с минералами скелета породы пласта;

вытеснение жидкости-носителя и вспомогательных компонентов технологической жидкости (водоизолирующего состава) из обработанной зоны;

взаимодействие водоизолирующей массы с фильтрующимися через пласт нефтяными жидкостями и их компонентами.

В соответствии с перечисленной последовательностью при выборе водоизолирующих составов проводятся следующие виды исследований:

качественно оцениваются основные компоненты продуктивного пласта, т.е. компоненты с нерегулируемыми свойствами во взаимодействующей системе



составляется сводная таблица о составе пород и пластовых вод обрабатываемого объекта (см. табл. 3.10), на основе которой разрабатывается карта взаимодействия компонентов с химреагентом;

производится количественная оценка ионного состава вод и прогноз возможных изменений его при заводнении залежи;

исследуется состав нефти и определяются основные ее параметры – вязкость, плотность, содержание асфальтенов, смол;

используя данные о свойствах химпродуктов (см. табл. 2.2, см. рис. 2.2 и 2.3), производится выбор химпродукта, избирательно воздействующего на нефтенасыщенный пласт и частично превращающего компоненты пластовой системы в водоизолирующую массу;

изучается влияние физико-химических превращений технологической жидкости в присутствии компонентов пластовой системы на подвижность нефти и воды в пористой среде.

Таким образом, обобщение результатов исследований позволяет констатировать, что физико-химическое воздействие пород, пластовых жидкостей и водоизолирующих химпродуктов в пластовых условиях является одним из главных факторов обеспечения избирательного воздействия на нефтеводонасыщенный коллектор.