

Никита С. Ленченков*

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПО ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОСТАВА «БЕЛИТКОМ»
ДЛЯ ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКОВ
К НЕФТЯНЫМ СКВАЖИНАМ**

В работе предложен состав для ограничения водопритоков к нефтяным скважинам на основе «Белиткома» и соляной кислоты. Проведены исследования, позволяющие судить об основных физико-химических свойствах композиции и механизме гелеобразования. Эффективность состава была оценена с помощью модельных испытаний.

На сегодняшний день, когда многие нефтяные месторождения России вступили в завершающую стадию разработки, актуальной становится задача ограничения водопритоков к скважинам.

Указанная задача успешно решается с помощью внедрения в промышленную практику гелеобразующих композиций на основе неорганических материалов, которые блокируют промытые водой участки пласта [1–2]. Для рационального выбора составов композиций необходимо, чтобы исходные реагенты были доступны, имели низкую стоимость, обладали селективностью и обеспечивали требуемое время гелеобразования при малых исходных концентрациях с высокой стабильностью получаемого геля.

Указанным критериям удовлетворяет гелеобразующая композиция на основе «Белиткома» и соляной кислоты. Проведен ряд экспериментальных исследований по оценке физико-химических свойств композиции и водоизолирующей способности геля.

Полученная композиция – это прозрачный, слегка желтоватый коллоидный раствор исходной вязкостью 1,6÷2,5 мПа·с, который превращается в гелеобразную массу вязкостью до 2000÷50000 мПа·с. Время застывания геля составляет 5÷25 ч и более в зависимости от состава композиции.

* Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Важной характеристикой гелеобразующих растворов является время гелеобразования (врем. гел.), которое необходимо учитывать при планировании технологии приготовления и закачивания растворов в нефтяные залежи.

Врем. гел. зависит от ряда факторов, таких как: исходная концентрация компонентов в гелеобразующей композиции; химический состав и общая минерализация воды, в которой растворяется соляная кислота; температура и время перемешивания раствора композиции.

Врем. гел. считают время с начала термостатирования до момента прекращения мениска жидкости при наклоне пробирки.

Как было сказано, на врем. гел. и на процесс растворения «Белиткома» в растворе соляной кислоты существенное влияние оказывает продолжительность перемешивания композиции. Растворимость «Белиткома» в водных растворах соляной кислоты оценивалась количеством оставшегося осадка в растворе в зависимости от времени перемешивания.

Таблица 1

Зависимость времени гелеобразования и не растворившегося остатка от времени перемешивания

№ п/п	Время перемешивания, мин.	Время гелеобразования, ч	Не растворившийся остаток, % исход. навески реагента
1	10	32	34
2	20	21,3	12
3	30	16	5
4	60	14	1

Изучено влияние времени перемешивания на процесс растворения 8% по массе «Белиткома» в растворе 10% по массе соляной кислоты (табл. 1) При увеличении времени перемешивания от 10 до 60 мин количество непрореагировавшего остатка снижается от 30 до 1%, а врем. гел. с 32 до 14 ч. Дальнейшее продолжение перемешивания практически не приводит к уменьшению массы остатка и врем. гел. В силу того, что количество остатка после 20 мин перемешивания и врем. гел. незначительно уменьшаются, наиболее целесообразно в дальнейшем использовать указанное время перемешивания композиции.

Исследования по изучению влияния температуры раствора и концентрации исходных компонентов на врем. гел. проведены с использованием «Белиткома» (массовая доля – 5÷11%) соляной кислоты (массовая доля – 6÷12%) в дистиллированной и минерализованной водах при температурах 30 и 82°С. Соляная кислота с большей концентрацией не использовалась в экспериментах, так как дальнейшее увеличение концентрации технологически не оправдано (при увеличении концентрации повышается отрицательное воздействие на подземное оборудование скважин).

Из полученных данных видно, что при увеличении массовой доли «Белиткома» до 10% наблюдается заметное снижение врем. гел. (табл. 2). При массовой доле «Белиткома» более 10% врем. гел. слабо зависит от концентрации реагентов. При повышении температуры врем. гел. уменьшается. Таким образом, полученная композиция обладает регулируемым временем гелеобразования.

Таблица 2

Время гелеобразования исследуемой композиции в зависимости от температуры и концентрации реагентов

Содержание HCl, %	Температура, °C	Время гелеобразования, час			
		Содержание «Белиткома» в композиции, %			
		5	7	9	11
12	30	14,25	10,1	7,5	11,15
10		24	21,54	21,35	18
8		44,4	22,14	–	10,32
6		24x3	24x2	24	12
12	82	2,43	1,35	1,48	1,42
10		2,39	2,1	2,21	5,55
8		4,36	4,37	–	1,54
6		24x3	24x2	3,35	1,2

Из приведенного исследования видно, что наибольшее влияние на врем. гел. оказывает концентрации реагентов в диапазонах:

- для «Белиткома»: 5÷10% масс.
- для соляной кислоты: 7÷12% масс.

В ходе лабораторных исследований изучено влияние на время гелеобразования минерализации пластовой воды. Влияние минерализации на время гелеобразования исследовалось для композиции, содержащей 8% «Белиткома» и 10% HCl, приготовленной на воде различной минерализации. Минерализация варьировалась разбавлением воды ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$).

Увеличение минерализации до $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$ практически не влияет на время гелеобразования. При минерализации свыше $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$ время гелеобразования заметно уменьшается (табл. 3).

Таблица 3

Влияние минерализации воды на врем. гел.

Температура, °C	Время гелеобразования, час				
	Вода пресная	$\rho = 1,07 \text{ ,г/см}^3$	$\rho = 1,12 \text{ ,г/см}^3$	$\rho = 1,15 \text{ ,г/см}^3$	$\rho = 1,17 \text{ ,г/см}^3$
50	15	11	3,4	3	1,4

Состав минерализованных вод представлен, в основном, солями натрия, калия, кальция и в незначительной степени солями магния. Присутствие катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в кислых растворах рассматриваемых композиций, приготовленных на минерализованной воде, вызывает уменьшение времени гелеобразования в несколько раз (в зависимости от температуры и минерализации воды) по сравнению с растворами, приготовленными только на дистиллированной воде. Это может быть объяснено коагулирующим действием катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , присутствующих в воде и уменьшением агрегативной устойчивости коллоидного раствора и, следовательно, возрастанием скорости структурирования частиц золя. Из этого следует, что рецептуру композиции необходимо подбирать с учетом минерализации пластовой воды.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Сделано предположение, что механизм гелеобразования в системе: «Белитком» – соляная кислота однотипен полимеризации в растворах кремниевых кислот, сопровождающейся конденсацией до образования связей Si-O-Si [3]. С целью решения этого вопроса проводились исследования по изучению pH раствора композиции, термодинамических параметров процесса гелеобразования и ИК-спектроскопия получаемого геля.

Наиболее стабильные гели в системе: «Белитком»-соляная кислота существуют при $\text{pH} = 0-2$ (табл. 4). При более высоких значениях ($\text{pH} 3-4$), когда кислоты в системе меньше и растворение «Белиткома» замедляется, образуются неустойчивые золи, которые быстро коагулируют, образуют непрозрачные осадки. Образующиеся при низких значениях pH гели прозрачны и устойчивы. По нашему мнению, неустойчивость при повышении pH обуславливается тем, что полимеризация монокремневой кислоты не успевает произойти, так как этот процесс идет более продолжительно.

Таблица 4

Результаты изучения pH для различных концентраций реагентов в композиции

Содержание HCl, %	Время гелеобразования, час			
	Содержание алюмосиликата в композиции, %			
	5	7	9	11
12	1	1	1	1
10	1	1	1	1
8	1	1	2	3÷4
6	1	2	3	3÷4

Основным термодинамическим параметром процесса гелеобразования является энергия активации E_a -разность между значениями средней энергии частиц, вступающих в элементарный акт химической реакции, и средней энергии всех частиц,

находящихся в реагирующей системе [3]. Для ее определения при различных начальных концентрациях гелеобразующих реагентов и соляной кислоты использовали уравнение, аналогичное уравнению Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(E_a/RT),$$

где:

- τ – время гелеобразования, ч,
- τ_0 – предэкспоненциальный множитель,
- R – универсальная газовая постоянная,
- E_a – эффективная энергия активации, кДж/моль,
- T – температура, К.

Зависимость $\lg t$ от обратной температуры $1/T$ дает возможность по тангенсу угла наклона прямой определить величину E_a [1]. Для расчетов будем использовать экспериментальные данные табл. 2. В силу того, что эффективная энергия активации гелеобразования не зависит от концентрации реагентов, рассмотрим случай только для 12% HCl ($\text{pH} < 1-2$). Обработку результатов проводили методом наименьших квадратов (рис. 1).

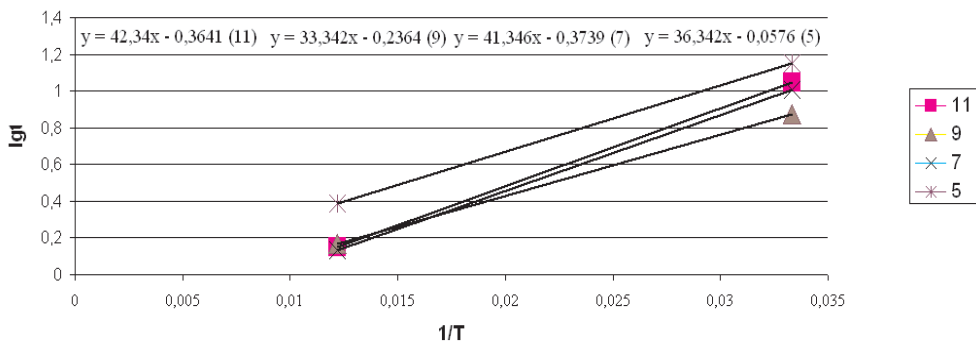


Рис. 1. Зависимость $\lg t$ от $1/T$ для случая 12% HCl при различных концентрациях «Белиткома» в растворе (11, 9, 7, 8)

Среднее значение E_a равно 38 кДж/моль. Полученное значение близко к энергии активации поликонденсации и гелеобразования в золях КК при $\text{pH} < 1-2$ (32÷40 кДж/моль).

ИК-спектры исследуемых образцов выполнены на приборе Vertex 70 с помощью преобразования Фурье в области $600-1400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Использовали образцы гелей, высушенных при температуре 110°C . В качестве эталона был взят алюмосиликат-нефелин. Механизм гелеобразования композиции нефелин–HCl подобен гелеобразованию в золях КК [3].

Исследование в указанном диапазоне показало соответствие пиков, характерных как эталону, так и гелю на основе «Белиткома». Интерпретация полученных результатов проведена на основе [1] и представлена в табл. 5.

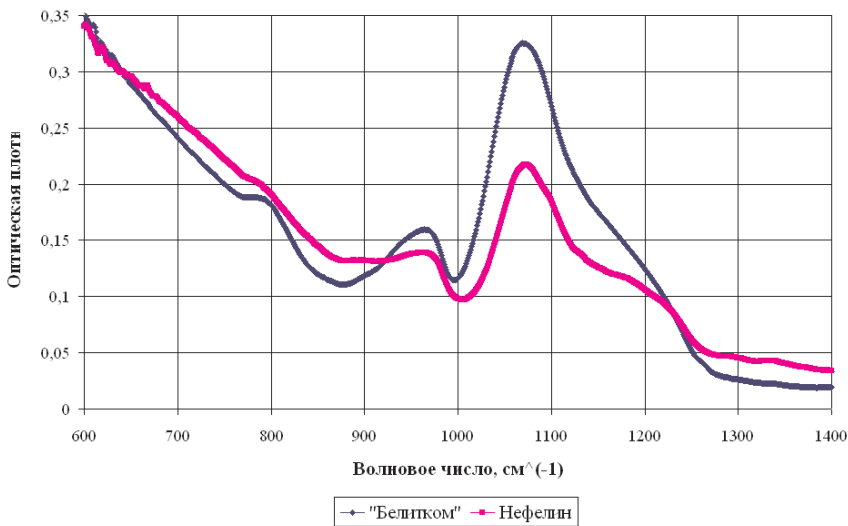


Рис. 2. Зависимость оптической плотности гелей нефелина и «Белиткома» от волновых чисел

Таблица 5

Распределение полос поглощения по типам связей

Отнесения	Волновые числа, характерные для пиков оптической плотности, см ⁻¹	
	Гель нефелина-НСI	Гель «Белиткома» – НСI
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	1070	1067,8
$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$	963	963
$\delta(\text{Si-OH})$	780	780

$\nu_s(\text{Si-O-Si})$ – симметричные валентные колебания связи Si-O-Si;
 $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ – ассиметричные валентные колебания связи Si-O-Si;
 $\delta(\text{Si-OH})$ – деформационные колебания связей Si-OH;

Во всех ИК- спектрах исследованных гелей проявляются характерные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ и деформационному колебанию связи $\delta(\text{Si-OH})$. Это свидетельствует о том, что процесс гелеобразования в солянокислом растворе «Белиткома» протекает путем образования силоксановой связи Si-O-Si.

Совпадение значений энергии активации, ИК- спектроскопическое исследование строения гелей указывают на близость химизма процессов и доказывают, что механизм процесса гелеобразования в солянокислом растворе «Белиткома» идентичен механизму поликонденсации в кислых растворах силикатов.

ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ «БЕЛИТКОМА»

Для исследований были использованы результаты экспериментов по оценке физико-хим. свойств, приведенных выше в статье. В опыте представлена композиция, концентрация реагентов в которой составляет: 8% «Белиткома» и 10% HCl/

Водоизолирующая способность геля на основе «Белиткома» изучались на единичных естественных образцах пород со средней проницаемостью. Характеристики моделей пористой среды приведены в табл. 6.

Таблица 6
Характеристика моделей пласта

Тип модели	Коэффициент проницаемости по возр., мкм ²	Поровый объем, см ³	Длина, см	Диаметр, см
Естественный керн	0,234	4,88	4,63	2,87

В опытах по фильтрации определялась прочность образующихся гелей, которая оценивалась предельным градиентом давления, ниже которого отсутствует фильтрация воды через модели пористых сред, в которых произошло образование геля. Для этого модели пористых сред насыщались гелеобразующей композицией путем прокачивания через модель пласта 2÷3 поровых объемов раствора до полного вытеснения воды из пористой среды. Затем модели в течение 2÷3 сут выдерживали при комнатной температуре для завершения гелеобразования. Испытания прочности образовавшегося геля проводили следующим образом. На вход модели пористой среды подавали пресную воду при определенных давлениях и выдерживали под этим перепадом давления не менее 1 час. Результаты экспериментов приведены в табл. 7.

Таблица 7
Результаты фильтрационных исследований

Тип модели пласта	Давление на входе модели, МПа	Градиент давления, МПа/м	Результаты
Естественный керн	0,1	2,10	Фильтрации нет
	0,4	9,48	-//-
	0,6	12,0	-//-
	0,8	17,30	-//-
	0,9	19,40	-//-

Исследования показали, что прочности геля достаточно, чтобы обеспечивать эффективную изоляцию водопромываемых интервалов пласта в условиях давлений, который имеют место в практике ремонтно-изоляционных работ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ленченкова Л.Е. *Повышение нефтеотдачи пластов физико-химическими методами.*- М.: Недра, 1998.-394 с.
- [2] Ленченкова Л.Е. *Промысловый опыт применения гелеобразующих композиций для условий Красноярского месторождения / Н.С. Ленченков, В.П. Чернышов и др.// Интервал.- 2003.- №8*
- [3] Айлер Р. *Химия кремнезема.*- М.: Мир, 1982.-810