

РОЛЬ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ОБРАЗОВАНИИ АДсорбЦИОННО-СВЯЗАННОЙ НЕФТИ В ПОРОДАХ-КОЛЛЕКТОРАХ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Н.Н. Михайлов ¹, Л.С. Сечина ², К.А. Моторова ¹
1 – РГУ нефти и газа им.И.М. Губкина, 2 – ИПНГ РАН

Из всех видов остаточной нефти адсорбционно-связанная нефть представляет особый интерес, так как благодаря ей гидрофильный тип смачиваемости пласта-коллектора сменяется гидрофобным. Выявлено, что степень вытеснения нефти водой зависит от степени гидрофобизации пород. Как показали эксперименты, экономического эффекта можно добиться путем нагнетания смачивающего коллектор флюида.

Образование адсорбционно-связанной нефти обусловлено адсорбцией поверхностно-активных компонентов нефти на поверхности породообразующих минералов. Адсорбированные компоненты нефти формируют на поверхности породы нефтяные слои-пленки за счет адгезии неполярных углеводородов нефти. Нефть в такой форме обладает повышенным сопротивлением движению. Вытеснение ее с твердой поверхности, если пленка не разорвана водой, происходит только за счет уменьшения толщины пленки под действием касательных сил при движении потока воды по поверхности пленки с образованием на этой поверхности капель нефти. Однако, если энергия адсорбции воды по отношению к поверхности больше энергии адсорбции нефтяных компонентов, образующих гидрофобную пленку, последняя может разрываться водой и вытесняться с поверхности.

Для выбора способа воздействия на пласт в целях увеличения нефтеотдачи необходимо изучить природу сил, определяющих строение и структуру адсорбционно-связанных слоев нефти, а также факторы, определяющие их: свойства породообразующих минералов, компонентный состав нефти и ее физико-химические свойства [1].

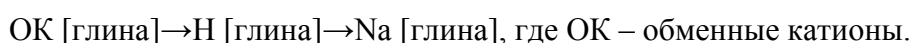
Глинистые минералы широко распространены в углеводородсодержащих коллекторах. Глинистые минералы – алюмосиликаты расположены в породе в виде частиц меньше 1µм (рис. 1). Располагаясь на поверхностях зерен породы в поровом пространстве в виде пленок, отдельных пластинок, мостиков через поровое пространство, они имеют большую удельную поверхность и высокую адсорбционную активность (рис. 2). Активными центрами адсорбции служат поверхностные заряды, образованные на углах и

ребрах кристаллической решетки, а также при изоморфных замещениях ионов решетки на ионы с меньшими зарядными числами. Центрами адсорбции также служат обменные катионы.

В глинистых породах возможна специфическая адсорбция ионов из раствора на поверхность благодаря действию Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения или электростатических сил, возникающих при поляризации атомов поверхности адсорбируемыми ионами. В образовании активных центров поверхности участвуют также группы ОН, которые являются составной частью кристаллической решетки большинства глинистых минералов и могут при определенных условиях (повышение pH) обменивать свой водород на ионы металлов (катионы). Таким образом, на поверхности породы образуется большое количество адсорбционных центров. Избыток ионов одного знака или заряда поверхности вызывает притяжение или соответствующую ориентировку диполей воды и других полярных веществ противоположного знака [2]. Адсорбция на поверхности углеводородов (УВ) приводит к образованию адсорбционно-связанной нефти.

Исследования проводились на образцах керна неокомских отложений месторождения Новый Уренгой.

Вид глинистых минералов – алюмосиликатов, содержащихся в образцах керна, определялся на основании изучения емкости катионного обмена и дисперсности. При определении емкости обмена глинистых минералов – алюмосиликатов, находящихся в керне, – использовались следующие превращения:



Результатом проводимых реакций стало получение кривой титрования, по которой была определена емкость катионного обмена глины в мг-эквивалентах на 100 г породы [3].

По полученным данным емкость катионного обмена глинистой фракции в данных образцах изменялась от 51 до 94 мг-экв/100 г породы. Это свидетельствовало о том, что в образцах содержатся такие глинистые минералы, как гидрослюда, монтмориллонит и смешаннослойные хлорит-гидрослюдистые образования. Это было подтверждено данными рентгеноструктурного и термического анализов. Содержание глинистой фракции изменялось от 0,8 до 1,5%. Числа гидратации обменных катионов изменялись от 3 до 8, то есть обменными катионами являются натрий и кальций. На рис. 3 представлены кривые титрования глинистых минералов – алюмосиликатов, наиболее часто

встречающиеся в газо-нефтедержащих породах-коллекторах, на рис. 4 – кривые титрования глинистых минералов – алюмосиликатов, находящихся в исследованных образцах керна.

Исследовалась способность образцов керна, содержащих указанные глинистые минералы, адсорбировать индивидуальные углеводороды различного строения, такие как гексан, гептан, декан, изооктан, циклогексан, а также продукты переработки нефти. В табл. 1 приведены данные о физических свойствах и групповом составе продуктов переработки нефти.

В результате исследования было установлено, что адсорбция углеводородов зависит от их структуры. Из углеводородов с прямой углеродной цепью лучше адсорбируются те, у кого длина углеродной цепи больше. Изомеризация соответствующего алкана приводит к уменьшению его доли в адсорбционном слое. Циклизация дополнительно снижает адсорбцию углеводородов. Для исследованных образцов объем гексана, гептана, декана, изооктана, циклогексана, находящихся в адсорбционном слое, различен. Причем наименьшей адсорбционной способностью обладает циклогексан, наибольшей – декан (рис. 5).

Определяющими факторами влияния поверхности на адсорбцию углеводородов являются количество и вид глинистого минерала – алюмосиликата, находящегося в поровом пространстве. С увеличением содержания фракции с размером частиц меньше 1 мкм, адсорбция углеводородов увеличивается. При изменении емкости обмена глинистой фракции от 51 до 94 мг-экв/100 г породы количество адсорбционно-связанных углеводородов уменьшается. Такое изменение емкости обмена соответствует переходу от смешаннослойных хлорит-гидрослюдистых образований к монтмориллониту (рис. 6, 7). Значительно лучше адсорбируются породой продукты переработки нефти, но зависимость их адсорбции от содержания глинистых минералов – алюмосиликатов и емкости катионного обмена остается той же, что и для индивидуальных углеводородов.

В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. В состав образцов керна входят монтмориллонит, гидрослюда, хлорит и смешаннослойные хлорит-гидрослюдистые образования, что подтверждено данными рентгеноструктурного и термического анализов. Содержание глинистой фракции изменялось в пределах 0,8–1,5%. Удельная поверхность составила 0,16–0,59 м²/г. Обменные катионы – натрий и кальций.

2. Адсорбционно-связанная нефть зависит от состава и строения углеводородов. В среднем для данной выборки образцов керна адсорбционно-связанная нефть, образованная циклогексаном, гексаном, изооктаном, гептаном, деканом, конденсатом, керосином, дизельным топливом, составляет соответственно 0,7; 0,8; 0,8; 0,9; 1,9; 6,7, 15,6; 19,2 % от объема пор.

3. Адсорбция углеводородов зависит от содержания в породе частиц менее 1 μm : чем больше этих частиц в породе (чем больше содержание глинистых минералов-алюмосиликатов), тем выше адсорбционная активность.

4. Адсорбция зависит от вида глинистого минерала – алюмосиликата в породе. Наибольшей адсорбционной активностью по отношению к углеводородам и продуктам переработки нефти обладают смешаннослойные хлорит-гидрослюдистые и хлорит-монтмориллонитовые образования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Н.Н., Сечина Л.С. Особенности смачивания природных нефтенасыщенных коллекторов // Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов: Материалы II Междунар. науч. симпоз. М., 2009. С. 80–85.

2. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 350 с.

3. Танкаева Л.К., Сечина Л.С., Приваленко Н.В. К методике гранулометрического анализа цементированных осадочных пород с одновременным определением емкости катионного обмена // Геология нефти и газа. 1983. № 11. С. 46–52.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Физические свойства и групповой состав продуктов переработки нефти

Продукты переработки	Плотность, кг/м ³	Температура кипения, °С	Содержание, вес%			
			парафины	нафтенy	ароматические	
					Циклические	Бициклические
Гексан	659	68,7	100	0	0	0
Конденсат	744	35–150	49	39	12	0
Керосин	795	200–290	41	37	12,5	16,4
Дизельное топливо	860	280–360	59		11	30,2

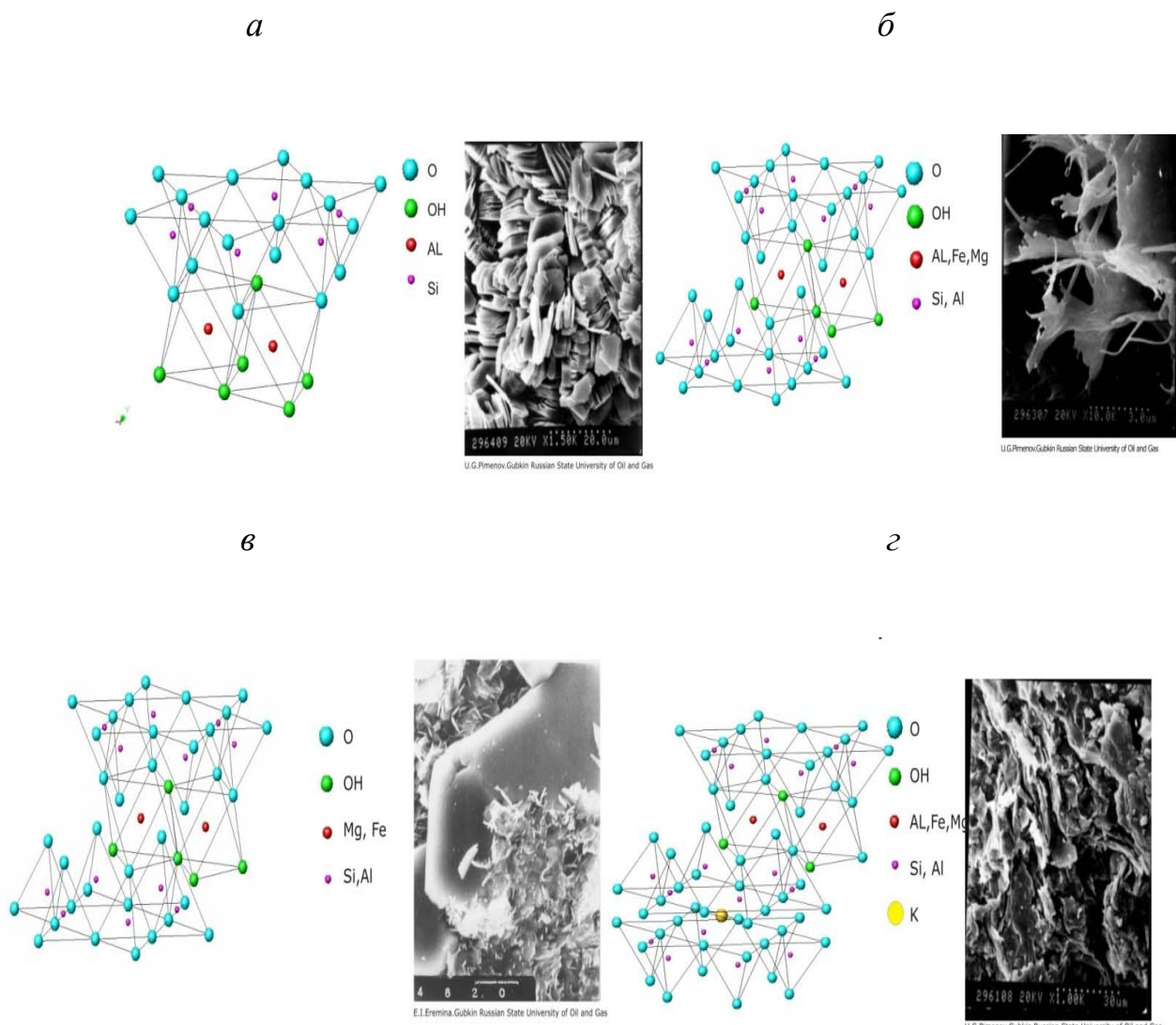


Рис. 1. Строение кристаллической решетки (Грим Р.Е. Минералогия глин) и снимки по данным рентгеноструктурного анализа различных глинистых минералов-алюмосиликатов: *a* – каолинит, *б* – монтмориillonит с вермикулитом, *в* – хлорит, *г* – гидрослюда (Еремина Е.И., РГУ нефти и газа им И.М. Губкина); образцы неомских отложений месторождения Новый Уренгой

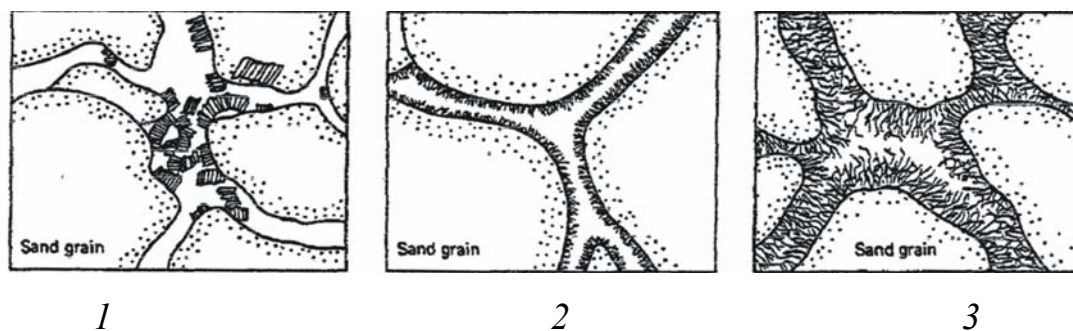


Рис. 2. Расположение глинистых минералов в поровом пространстве: 1 – в виде отдельных пластинок, 2 – в виде внутреннего покрытия пор (тонкая пленка), 3 – в виде мостиков (Грим Р.Е. Минералогия глин)

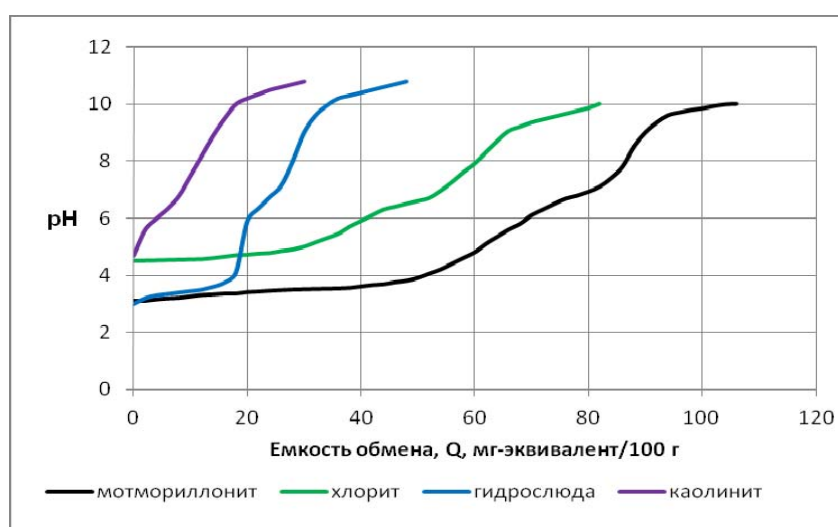


Рис. 3. Кривые титрования глинистых минералов – алюмосиликатов

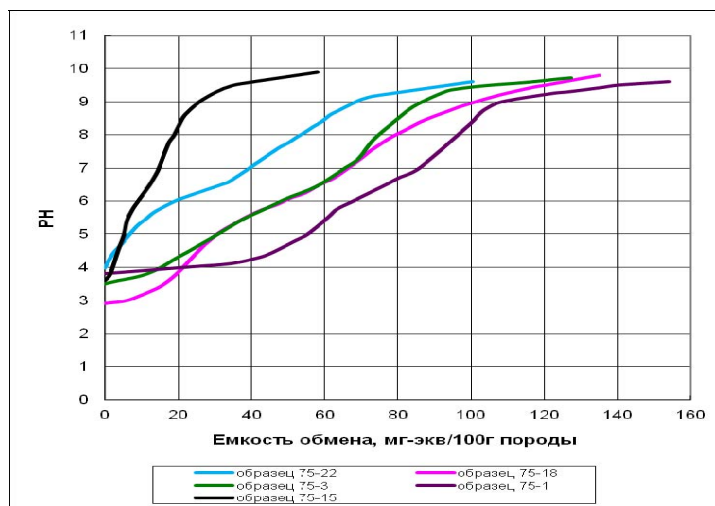


Рис. 4. Кривые титрования глинистых минералов – алюмосиликатов, находящихся в образцах керна неокомских отложений месторождения Новый Уренгой

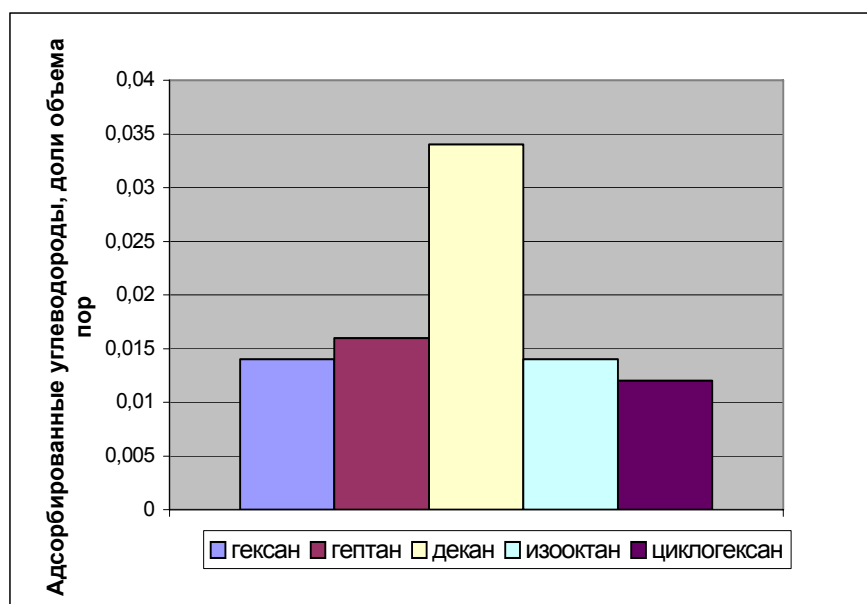
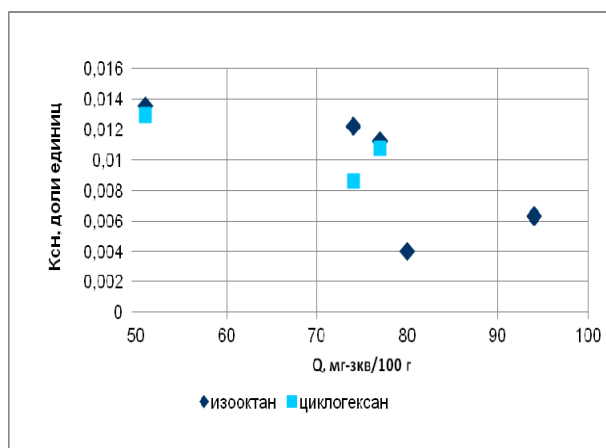
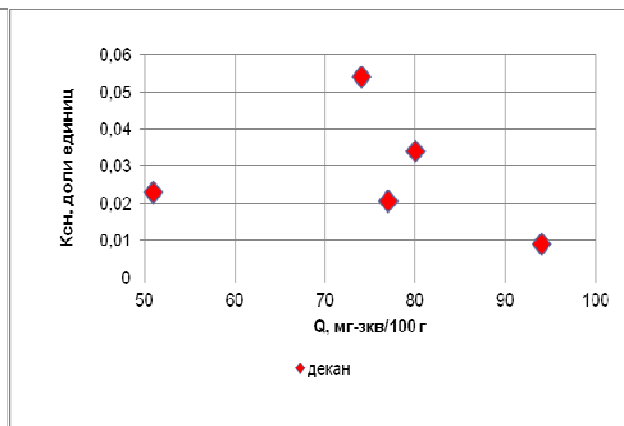
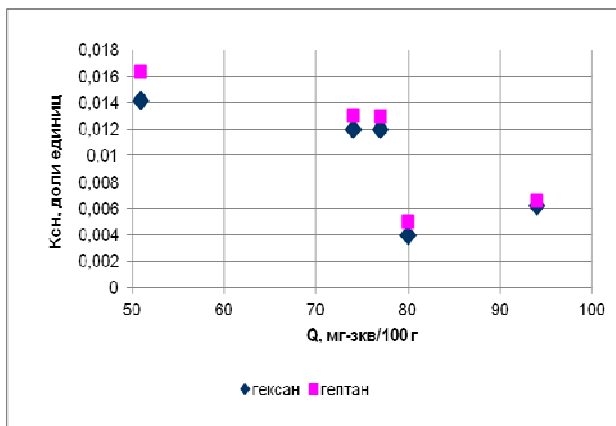


Рис. 5. Адсорбция углеводородов различного строения породой месторождения Новый Уренгой



a

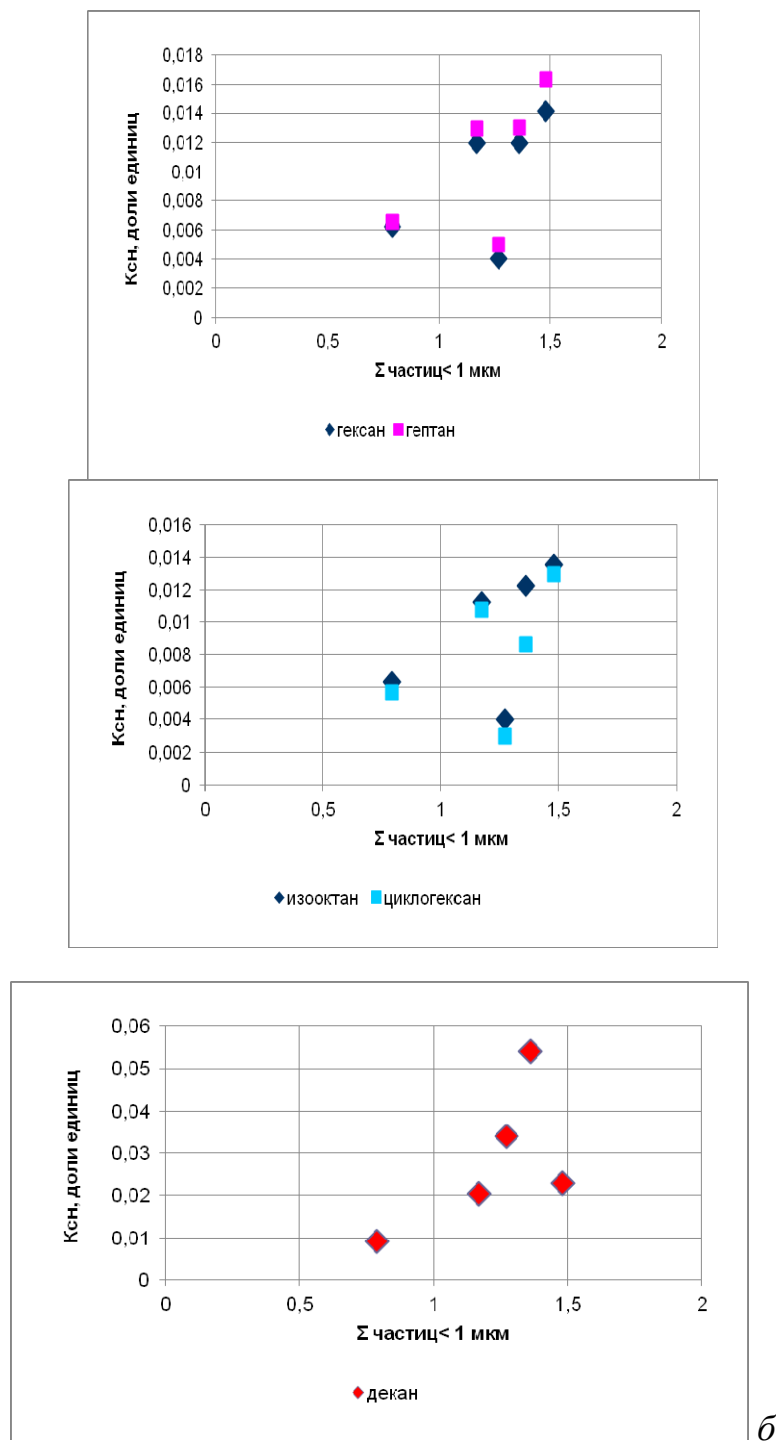


Рис. 6. Зависимость адсорбированных углеводородов ($K_{сн}$): а – от емкости катионного обмена глинистой фракции; б – от содержания фракции менее 1 мкм

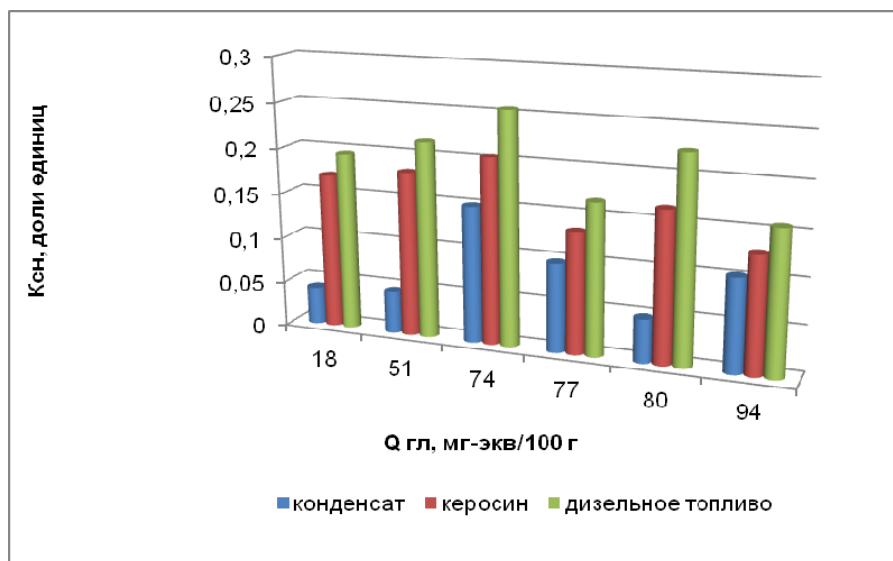


Рис. 7. Зависимость адсорбированных продуктов переработки нефти ($K_{\text{сн}}$) от емкости катионного обмена глинистой фракции