

14

Редакция журнала  
"Нефтяное хозяйство"

1870

УДК 622.276.6

М.Ю.Зубков, Г.П.Сотникова, И.А.Прямоусова,  
Н.М.Зубарева

НЕКОТОРЫЕ ПРИЧИНЫ ГИДРОФОБИЗАЦИИ КОЛЛЕКТОРОВ

Вен. р. у. н.

Москва 1990

Анализ состава и свойств нефтей, отобранных с одних и тех же площадей, но с разных глубин, показывает, что с ростом глубины залегания углеводородных залежей и соответственно повышением пластовых температур ( $T_{пл}$ ) и давлений ( $P_{пл}$ ), как правило отмечается постепенное уменьшение их плотности, снижение содержания в них асфальто-смолистых соединений, они приобретают светлый до светло-желтого цвет. Одновременно с этим петрофизические исследования показывают, что начиная с некоторой глубины отмечается прогрессирующая гидрофобизация (Гфб) коллекторов, что вызывает необходимость изменения емкостных свойств пород, приводит к изменению их фазовой проницаемости и коэффициентов вытеснения, что в свою очередь следует учитывать при составлении схем разработки месторождений и при выборе методов интенсификации добычи нефти.

Можно предположить, что изменения состава и свойств нефтей с ростом глубины их залегания с одной стороны и прогрессирующая Гфб вмещающих их пород-коллекторов с другой, не только взаимосвязаны между собой, но и взаимообусловлены друг другом. Очевидно, что характер и интенсивность взаимного влияния нефтей и вмещающих их коллекторов друг на друга по мере погружения продуктивных горизонтов, должны зависеть с одной стороны - от состава и свойств нефтей, а с другой - от вещественного состава вмещающих их пород. Встречающиеся в природе породы-коллекторы, как правило, имеют полимиктовый состав, что не позволяет однозначно интерпретировать, с поверхностью какого именно минерала связаны Гфб свойства коллектора.

Поэтому в настоящей работе рассмотрено взаимодействие нефтей различного состава с вмещающими их мономинеральными породами глинистого (Гл), карбонатного (Ка) и кварцевого (Кв) состава в

термоградиентном поле, моделирующем процесс погружения осадочных пород и увеличения величины  $T_{пл}$  и  $P_{пл}$ .

#### Методы исследования

Опыты проводились с тремя типами нефтей: "легкой", "средней" и "тяжелой", имевших плотности соответственно: 0,820, 0,867 и 0,900 г/см<sup>3</sup>. Содержания асфальто-смолистых компонент в выделенных типах нефтей составили соответственно: 7,9, 10,2 и 13,9 %. В качестве мономинеральных матриц использовались: бентонитовая Гл, состоящая почти полностью из монтмориллонита и раздробленные в порошок Кв и Ка, имеющие размеры зерен близкие к средне-крупнозернистому песчанику.

В первой серии опытов из нефтей и минеральных компонент составлялись смеси с 20% содержанием нефти. Во второй серии опытов кроме нефти (15%) в смесь добавлялась вода (5%). Полученные смеси в стеклянных пробирках помещались в нагреватель с заданным градиентом температур.

Третья серия опытов проводилась с водонефтенасыщенными образцами (как во второй серии), но под давлением 20 МПа, для чего использовалась стальная трубка. К моменту стабилизации температуры она распределялась по длине пробирки или трубки следующим образом - на её концах около 50-60°C, а в центре 120-130°C. Длительность опытов составляла 5 суток.

После окончания опыта содержимое трубки или пробирки делилось на 7-9 образцов. Полученные образцы анализировались до и после спирто-бензольной (с/б) экстракции с помощью дериватографа, а экстракты исследовались на хроматографе.

Так как обычно используемые способы определения смачиваемости предназначены для анализов твердых образцов, а в наших опытах использовались пасто- или порошкообразные вещества, то степень Г<sub>фб</sub> или гидрофильности (Г<sub>фл</sub>) определялась по скорости впитывания образцом капли воды, наносимой на его предварительно

выровненную поверхность. Получаемые результаты имели хорошую воспроизводимость и обеспечивали необходимую для постановочных экспериментов точность.

К Гфд условно относились образцы, которые впитывали каплю воды в течение нескольких секунд, к Гфб – образцы не впитывающие воду. Остальные образцы имели промежуточное состояние, причем степень их Гфб принималась прямо пропорциональной времени впитывания ими водной капли.

### Обсуждение результатов

#### Первая серия опытов.

Анализ результатов опытов с нефтенасыщенной бентонитовой Гл показал, что произошли изменения в цвете смеси по длине пробирки: отмечалось постепенное потемнение цвета от светло-бурого на концах пробирки до темно-серого, почти черного в её центральной, наиболее высокотемпературной части. Граница интенсивного потемнения смеси лежит в интервале температур (Т) 95–115°C и выше.

Анализ углеводородного (УВ) состава с/б экстрактов (на примере смеси со "средней" нефтью) показал, что распределение отдельных УВ по длине пробирки (или по Т) носит симметричный относительно её центра характер (рис. I).

Исследовались УВ от C<sub>10</sub> до C<sub>30</sub>, так как более легкие УВ интенсивно испарялись и не были информативными.

Концентрация УВ в экстрактах, начиная с C<sub>15</sub> и выше превышает их относительное содержание в нефти. Соотношение же отдельных УВ и в нефти и в экстрактах сохраняется, что свидетельствует об отсутствии процессов термодеструкции УВ в интервале исследуемых Т.

Содержание УВ с C<sub>10</sub> по C<sub>12</sub> резко уменьшается в центральной части пробирки – от 5–7,5% до 2,5–4,5% (см. рис. I). Начиная с C<sub>13</sub>–C<sub>14</sub> глубина и ширина минимума уменьшается, для C<sub>15</sub>–C<sub>17</sub> отмечается узкий неглубокий минимум, приходящийся на центральный образец, а для C<sub>18</sub> минимум нивелируется, превращаясь в "полочку". На-

чиная с  $C_{19}$  появляется широкий максимум с вершиной в центральной части пробирки, с переходом к более тяжелым УВ максимум становится более четким (см.рис.1).

Таким образом, отмечается перераспределение УВ по длине прибора: наиболее легкие УВ (примерно до  $C_{17}$ ) испаряются из центральной, наиболее нагретой части пробирки и конденсируются у более холодных концов, более тяжелые УВ (с  $C_{19}$  и выше), наоборот, высаживаются и концентрируются в более горячей, центральной части пробирки.

При дериватографических исследованиях полная потеря веса, связанная с разложением и испарением нефти нормировалась к 100%. Суммарная потеря веса делилась на две части: первая - до  $300^{\circ}\text{C}$  (до этой  $T$  удаляется межслоевая вода, входящая в состав бентонита и легкие УВ - примерно до  $C_{17}$ ) и вторая - от 300 до  $600^{\circ}\text{C}$  (в этом интервале  $T$  выходят тяжелые УВ, разлагаются гетеросоединения).

Полученные данные в общих чертах напоминают распределение легких и тяжелых УВ (сравни рис.1 и рис.2), Следует отметить, что кроме УВ в потери веса до  $300^{\circ}\text{C}$  дает вклад и выделяющаяся в этом интервале  $T$  адсорбированная и межслоевая вода. Поэтому кроме УВ происходит перераспределение этих типов воды, которые как и легкие УВ переходят из центральной самой горячей части пробирки к более холодным концам.

После экстракции цвет образцов изменился с бурого до практически белого (первоначального), однако 3 образца из центральной части имели светло-серый цвет, что свидетельствует о том, что часть темноокрашенных компонент (вероятно гетеросоединения) ве-обратно сорбировалась на поверхность глины в этих образцах. Содержание этих нерастворимых компонент составляет около 0,5%.

Анализ степени Гфб этих же образцов показал, что к центру пробирки она возрастает, максимальной Гфб обладает образец из центральной, самой горячей части пробирки (см.рис.2 б).

Результаты опытов смеси бентонита с "легкой" и "тяжелой" нефтями аналогичны таковым со "средней" нефтью (см.рис.2 в,г). Единственное важное отличие между образцами с "легкой" и "тяжелой" нефтями с одной стороны и "средней" - с другой заключается в том, что для них не наблюдалось изменения Г<sub>фб</sub> свойств образцов после опытов по длине пробирки - все они оказались Г<sub>фб</sub>.

После с/б экстракции все образцы независимо от типа нефти и местоположения вновь становились Г<sub>фл</sub>. Эксперименты с Ка и Кв проводились только со "средней" нефтью.

Дериватографические исследования Кв и Ка образцов показали, что как и в случае с <sup>дм</sup> битонитовой Гл, легкие УВ перемещаются из центральной,наиболее горячей части к более холодным концам пробирки, хотя в этом случае изменения в концентрации легких и тяжелых УВ по длине пробирки выражено гораздо слабее, чем в нефтенасыщенном бентоните (см.рис. 2 д,е).

После опытов как Ка, так и Кв образцы оказались Г<sub>фб</sub>. После с/б экстракции, напротив, все они приобретают первоначальный белый цвет и Г<sub>фл</sub> свойства.

Визуальное сравнение цвета Ка и Кв образцов после опытов показало, что их цвет практически одинаков по всей длине пробирки.

Таким образом, основные отличия нефтенасыщенных образцов бентонитовой Гл от Кв и Ка порошков заключаются в закономерном изменении их цвета и Г<sub>фб</sub> ("средняя" нефть) по длине пробирки, а также в необратимой сорбции поверхностью Гл частиц, слагающих бентонит, части темноокрашенных компонент нефти (в наиболее высокотемпературной части пробирки).

Наряду с различиями в свойствах и величине удельной поверхности Гл частиц и зерен Кв и Ка, которыми можно бы было объяснить отмеченные отличия образцов бентонита вторичным наиболее важным моментом является наличие в Гл различных типов воды. С целью проверки возможности влияния воды на процессы Г<sub>фб</sub> и пе-

*Здесь ставя су уабу 69/6*

перераспределения нефти в образцах была поставлена вторая серия опытов.

### Вторая серия опытов.

Анализ результатов опытов с нефтенасыщенным прокаленным (обезвоженным) бентонитом показал, что в отличие от непрокаленного бентонита, изменений в цвете по длине пробирки не наблюдалось - все образцы имели темно-коричневый цвет. Изменения в содержании легких и тяжелых УВ по длине пробирки носили обычный характер - в центральной её части наблюдалось минимальное содержание легких УВ и максимальное - тяжелых. К концам пробирки их соотношение изменяется на обратное (рис.3 а).

После опыта все образцы были Гфб, а после экстракции Гл приобрела первоначальный светло-серый цвет и Гфб свойства.

Нефте-водонасыщенные Кв и Ка образцы после опытов имели явные различия в цвете - отмечалось постепенное потемнение цвета образцов от концов к центру пробирки от светло-коричневого до темно-коричневого почти темно-серого.

Анализ распределения легких и тяжелых УВ, а также воды показал, что в отличие от безводных образцов кривые потери веса более дифференцированы (см.рис.3 б, в). В трех центральных образцах (4,5 и 6) и Кв и Кб составов вода полностью отсутствовала. Таким образом, более дифференцированный характер кривых на рис. 3 б, в по сравнению с кривыми на рис.2 д, е во многом объясняется наличием или отсутствием в образцах воды, как и в случае с водосодержащим и безводным бентонитом (см.рис.2а и рис.3а). После опытов и Кв и Кб образцы имели Гфб поверхности.

Исчерпывающая с/б экстракция возвратила первоначальный белый цвет Ка образцам, однако все они сохранили Гфб свойства. Проэкстрагированные Кв образцы отчасти сохранили слегка буроватый оттенок, причем образец из центральной части пробирки имел отчетливо более темный цвет. Все образцы за исключением центрального Гфб

*средней - до сыпучей нефти*

*Гфл?*

образца оказались Гфл. Таким образом Гфл свойства всех Ка образцов и центрального Кв носят необратимый характер.

Проведенная серия опытов подтвердила сделанное ранее предположение о том, что как ни парадоксально, но именно присутствие в образцах наряду с нефтью воды приводит к необратимой Гфб поверхности минеральных частиц, а также к обратимой или отчасти необратимой сорбции темноокрашенных компонент нефти.

### Третья серия опытов.

С целью проверки справедливости полученных выводов в опытах, проведенных при атмосферном давлении ( $P_{атм}$ ) для пластовых условий, были поставлены эксперименты с теми же минеральными компонентами со "средней" нефтью (15%) и водой (5%) при давлении 20 МПа.

Наиболее значительные различия по длине образца наблюдались в случае нефтенасыщенного бентонита. Вновь, как и при  $P_{атм}$ , отмечалось закономерное изменение в цвете образцов - от светло-коричневого на концах трубки до почти черного в центральной её части. Все образцы после опыта были Гфб.

В отличие от опытов, проведенных при  $P_{атм}$ , в рассматриваемом случае различия в потерях веса по длине трубки в двух выбранных температурных интервалах не так велики и составляют всего около 10% (см. рис. 3г, сравни с рис. 2а, в. г.). Слабые различия в потерях веса по длине трубки обусловлены главным образом тем, что наряду с перераспределением легких и тяжелых УВ за время опыта произошло перемещение лишь адсорбированной на поверхности Гл воды. Содержание межслоевой воды по длине трубки практически не изменилось.

После экстракции образцы приобрели Гфл свойства и первоначальный светло-серый цвет за исключением центральных образцов, которые сохранили более темный - темно-серый цвет, что указывает на необратимую сорбцию темноокрашенных компонент нефти.

Проведенный эксперимент показал, что перераспределяется и катализирует процессы сорбции темноокрашенных компонент нефти



именно адсорбированная на поверхности Гл вода, в то время как межслоевая, по-видимому, практически не участвует в этом процессе.

Опыт с водонефтенасыщенным Кв порошком показал, что в отличие от экспериментов, проводившихся при  $P_{атм}$ , в которых приготовленная смесь сохраняла в течение опытов гомогенную консистенцию, при давлении в 20 МПа происходило разделение первоначально однородной смеси на две – нефте- и водонасыщенную. Таким образом, процессы перераспределения нефтяных компонент и воды происходили в данном случае не по всему объему образца, как в опытах при  $P_{атм}$  а лишь в узкой зоне водонефтяного контакта (ВНК).

После эксперимента в образцах из центральной (наиболее горячей) части трубки отмечалась узкая горизонтальная зона (толщиной около 1 мм) почти черного цвета, возникшая на границе ВНК. Остальные образцы имели практически одинаковый цвет: светло-серый в водонасыщенной нижней и светло-коричневый – в нефтенасыщенной верхней части, результирующая усредненная смесь была Гфб вне зависимости от положения образцов по длине трубки.

Анализ распределения потерь веса в двух выбранных Т интервалах показал, что их относительные изменения по длине трубки не превышает 8% (см.рис.3д).

После экстракции все образцы за исключением центральных (серых) приобрели первоначальный белый цвет. Все образцы после экстракции приобрели Гфл свойства, однако центральный образец из самой горячей части трубки имел вдвое большее, чем остальные время впитывания водной капли.

Анализ результатов опыта, проведенного с водо-нефтенасыщенным Ка порошком показал, что как и в случае с Кв порошком происходит разделение первоначально однородной водо-нефтяной смеси на верхнюю – нефте- и нижнюю – водонасыщенную части. После эксперимента не отмечалось явных различий в цвете образцов по длине трубки, все они были Гфб. Изменения в содержании легких и тяже-

лых УВ по длине трубки не превышает 3-4% (см.рис.3е).

После экстракции все образцы приобрели первоначальный белый цвет, однако отчасти сохранили Гфб свойства, особенно центральные образцы. Если проэкстрагированные после опытов Гл и Кв образцы впитывали воду за 5-25 секунд, то Ка - за 30-50 минут (крайние) и 80-90 минут (центральные). Необратимая частичная Гфб Ка образцов как и в случае проведения опытов при  $P_{\text{атм}}$  достигалась за счет бесцветных компонент нефти.

Полученные данные позволяют сделать ряд предположений. В Ка коллекторах необратимая Гфб их поверхности может начаться уже с глубины около 1,5 км ( $T_{\text{пл}} 55-60^{\circ}\text{C}$ ). В терригенных коллекторах преимущественно Кв состава необратимая Гфб их поверхности, вероятно, начинается с глубины 2,5 км и более, т.е. с  $T_{\text{пл}}$  около  $100^{\circ}\text{C}$  и более.

На основании этого для Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна можно составить схему развития прогнозируемых зон с необратимой Гфб поверхности пород-коллекторов в верхнеюрских (а) и нижне-среднеюрских (б) отложениях (рис.4). Если принять во внимание существующее мнение о том, что палеотемпературы имели значения на  $20-40^{\circ}\text{C}$  выше современных, то площади прогнозируемых зон особенно для нижнеюрских горизонтов значительно увеличиваются.

#### Заключение

Пока трудно дать однозначное и исчерпывающее объяснение наблюдаемым в опытах явлениям. Однако можно сделать некоторые правдоподобные на наш взгляд предположения. Обратимая и частично необратимая сорбция содержащихся в нефти гетеросоединений минеральными поверхностями, приводящая к изменению их цвета происходит лишь в присутствии воды. Причем интенсивное потемнение образцов наблюдается при  $T$  около  $100^{\circ}\text{C}$  и выше, т.е. вблизи  $T$  начала кипения воды. Возможно испаряющиеся молекулы воды не только освобождают поверхность минеральных частиц для последующей сорбции

на них нефтяных компонент, но и активируют ее, т.е. выступают своеобразным катализатором процесса сорбции. Необратимо сорбированные на минеральной поверхности гетеросоединения, которые невозможно удалить многократной с/б экстракцией представляют собой по-существу нефтяной кокс, который в случае кварцевого образца из центральной части пробирки вероятно является основной причиной его необратимой Гфб. Тот же кокс образуется на поверхности водонасыщенных бентонитовых образцов и наверняка принимает участие в <sup>формировании</sup> Гфб пленки на их поверхности, однако его количества явно не хватает, чтобы придать ей необратимый характер в силу очень большой величины суммарной поверхности Гл частиц.

Ка образцы несколько отличаются своим поведением от Гл и Кв несмотря на то, что в присутствии воды они также при повышении Т активно сорбируют присутствующие в нефти гетеросоединения и их поверхность после опытов приобретает необратимые Гфб свойства, последние явным образом не связаны с необратимой сорбцией темноокрашенных компонент нефти. Пока трудно сказать, <sup>ем</sup> что объясняется необратимая Гфб их поверхности, возможно сорбцией неокрашенных УВ и гетеросоединений – компонент нефти, которые в данном случае с формальной точки зрения (по отношению к органическому растворителю) также можно назвать нефтяным коксом.

В соответствии со сказанным можно предполагать, что в Ка коллекторах по мере их погружения нефти будут претерпевать гораздо более слабые преобразования, чем в терригенных, преимущественно Кв коллекторах с Гл цементом, так как в них (Ка) не отмечается необратимая сорбция темноокрашенных компонент нефти. Поэтому даже в достаточно глубоко залегающих Ка коллекторах – 3,5 км и более могут быть встречены темные, сравнительно плотные нефти. Напротив, в терригенных Кв – полевошпатовых коллекторах, начиная с глубины 2,5 и более километров, должно отмечаться снижение плотности нефти, ее осветление за счет необратимой сорбции гетеро-

соединений на их поверхности.

Полученные результаты позволяют предложить простой и надежный способ необратимой ГФБ коллекторов в прискважинной зоне, заключающийся в нагреве пласта до 100-120°C. После термообработки на поверхности коллектора образуется пленка из темноокрашенных компонент нефти. Депрессия, созданная в прискважинной зоне одновременно с нагревом, должна способствовать ГФБ, так как вызовет более интенсивное испарение поровой воды.

В заключение следует отметить, что как показывают физико-химические расчеты при температурах около 200°C и выше нефть и вода приобретают близкие термодинамические свойства и вследствие этого по крайней мере исчезает фазовая граница между водой и нефтью и поверхность пород-коллекторов становится смачиваемой по отношению к однородному нефть-водному флюиду, фазовая проницаемость которого при отсутствии газовой фазы становится близкой к I. По-видимому, эта T является верхней границей применимости полученных в настоящей работе результатов. В условиях Западно-Сибирской плиты это соответствует глубинам свыше 6 км.

Зуб

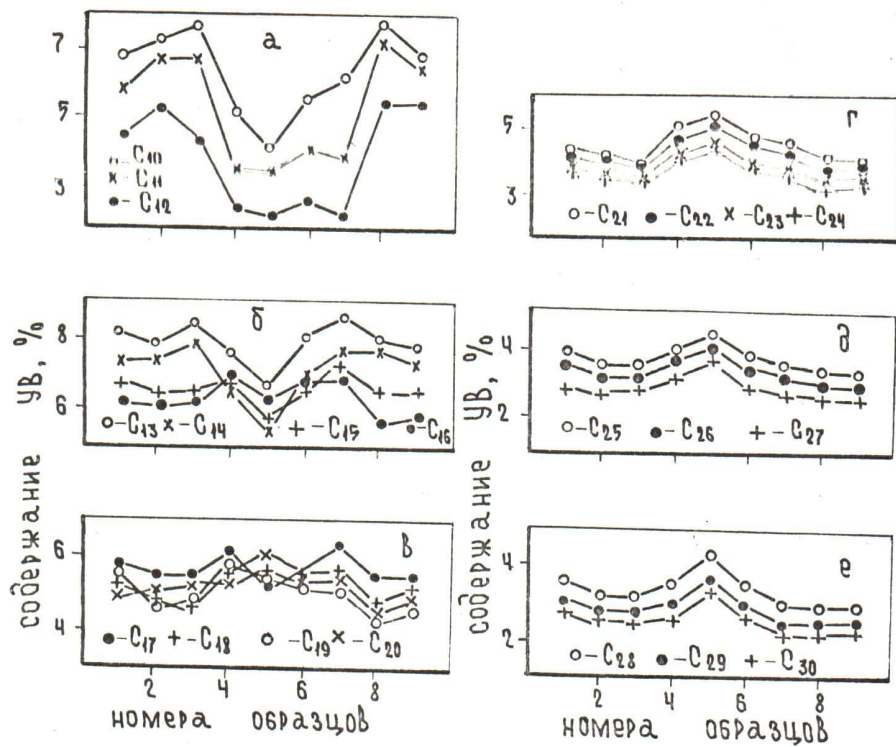


Рис. I. Изменение содержания углеводородов по длине пробирки в опыте с бентонитовой глиной, насыщенной "средней" нефтью:  
 а - с C<sub>10</sub> по C<sub>12</sub>; б - с C<sub>13</sub> по C<sub>16</sub>; в - с C<sub>17</sub> по C<sub>20</sub>; г - с C<sub>21</sub> по C<sub>24</sub>; д - с C<sub>25</sub> по C<sub>27</sub>; е - с C<sub>28</sub> по C<sub>30</sub>.

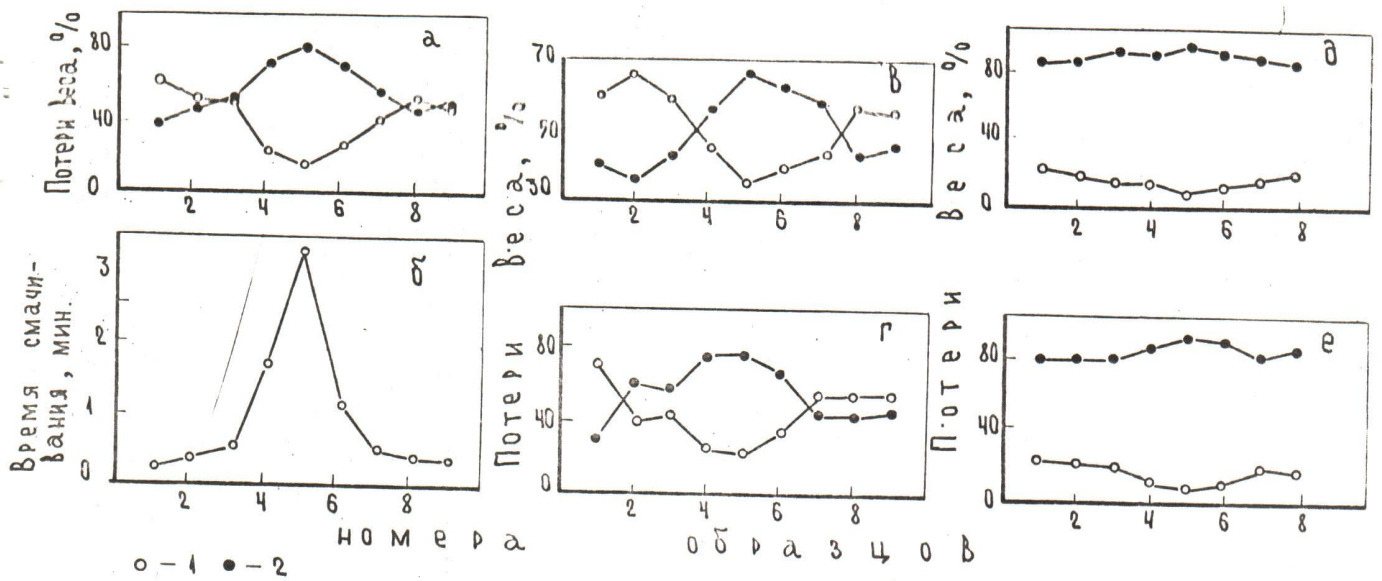


Рис. 2. Изменение потерь веса и степени гидрофобности нефтенасыщенных образцов по длине пробирки после опытов: а, в, г – бентонит, насыщенный соответственно "средней", "легкой" и "тяжелой" нефтями; б – изменение степени гидрофобизации бентонитовых образцов, насыщенных "средней" нефтью; д и е – насыщенные "средней" нефтью соответственно кварцевый и карбонатный порошки. 1 – потери веса до  $300^{\circ}\text{C}$  (испарение легких УВ – в случае кварцевых и карбонатных образцов, а также воды – в бентонитовых образцах); 2 – потери веса от  $300$  до  $600^{\circ}\text{C}$  (испарение и деструкция тяжелых УВ, а также гетеросоединений). Сумма потерь веса от  $300^{\circ}\text{C}$  до  $600^{\circ}\text{C}$  нормирована к 100%.

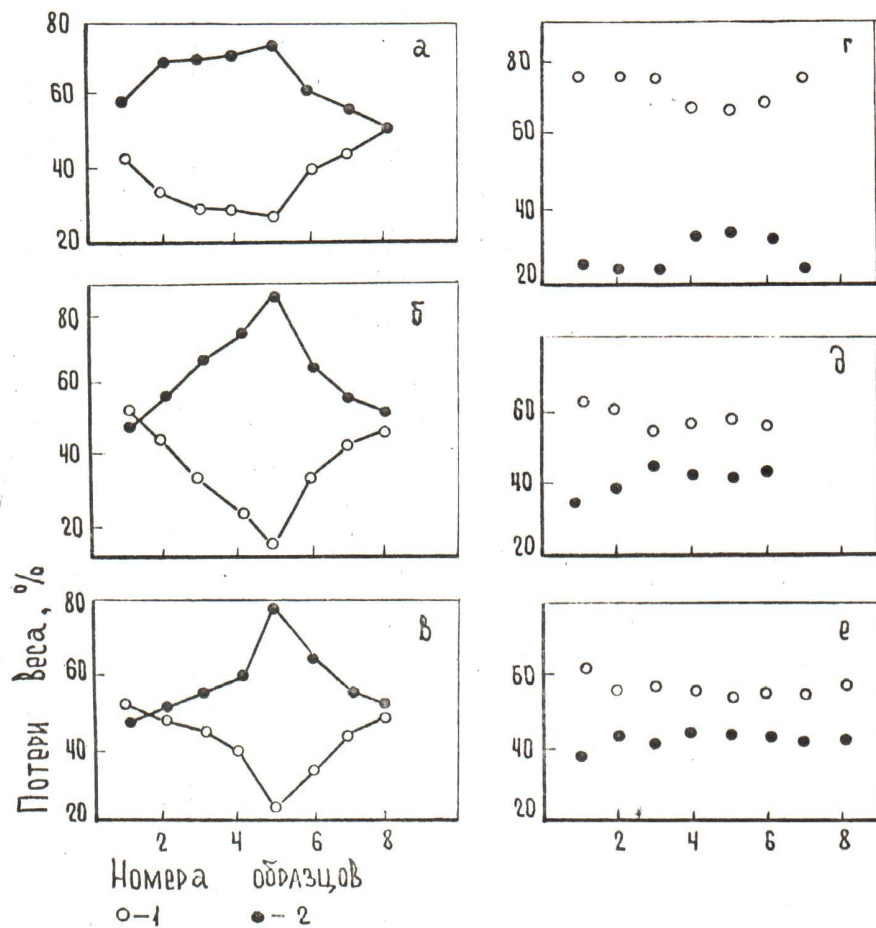


Рис.3. Изменение потерь веса в нефтеводонасыщенных образцах по длине пробирки: (а-в - при атмосферном давлении, г-е - при давлении 20 МПа) а - нефтенасыщенный обезвоженный бентонит; б, в - соответственно нефте-водонасыщенный кварцевый и карбонатный порошки; г - нефтеводонасыщенный бентонит; д, е - соответственно нефтеводонасыщенный кварцевый и карбонатный порошки: 1 - потери веса до 300<sup>0</sup>С (испарение легких УВ и воды), 2 - потери веса от 300 до 600<sup>0</sup>С (испарение и деструкция тяжелых УВ и гетеросоединений).

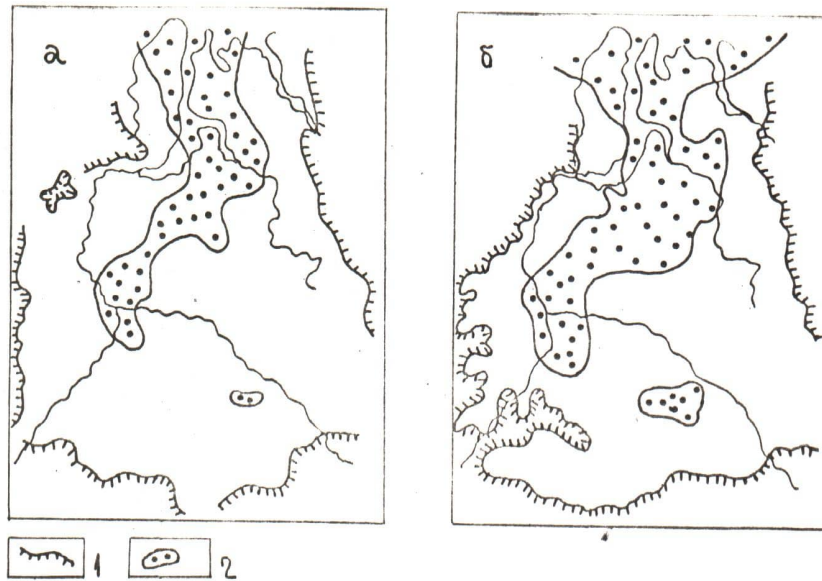


Рис.4. Схемы прогнозируемых зон распространения пород с необратимо гидрофобизированной поверхностью верхнеюрского (а) и нижне-среднеюрского (б) возраста в осадочном чехле Западно-Сибирской плиты. Границы распространения: 1 - отложений верхнеюрского (а) и нижне-среднеюрского (б) возраста; 2 - прогнозируемых зон пород-коллекторов с необратимо гидрофобизированной поверхностью.



Печатается в соответствии с решением редколлегии журнала  
"Нефтяное хозяйство" от 11 октября 1989 года.