

УДК 544.77.022.82

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОДООТДЕЛЕНИЯ ПРИ
ОБРАБОТКЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ СМЕСЬЮ
ПОЛИАКРИЛАМИДА И ГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ
Быкадоров Н.У., Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кондруцкий Д.А.,
Жохова О.К.

*Волжский политехнический институт (филиал)
ГОУ ВПО Волгоградский государственный технический университет,
Волжский, Россия*

Изучено влияние гидроксохлорида алюминия (ГОХА), полиакриламида (ПАА) и их смеси на водопроницаемость модельных дисперсных систем на основе чистого диоксида кремния и алюмосиликатов. Установлено, что увеличение удельной поверхности, а значит и пористости дисперсных систем способствует лучшему образованию геля при взаимодействии ГОХА и ПАА, а следовательно, более эффективно понижает водопроницаемость. Результаты работы могут найти применение в технологиях повышения производительности нефтяных скважин.

Ключевые слова: гидроизоляция, гелеобразование, водопроницаемость, гидроксохлорид алюминия

В последние годы наращивание объёмов нефтедобычи происходит не столько за счет открытия новых месторождений, сколько путём внедрения технологий, позволяющих повысить нефтеотдачу действующих скважин. Среди большого числа таких методов ведущее место занимает полимерное воздействие на пласт, т.е. полимерное заводнение. Дополнительная добыча нефти от применения водорастворимых полимеров составляет более 90% от всей добычи нефти. Основным полимером, применяемым для этих целей, является полиакриламид (ПАА).

Однако, наиболее эффективным методом обводнения является обработка скважин полимерами, которые под действием некоторых реагентов образуют гели, блокирующие поры в геологических слоях и препятствующие проникновению воды в добываемую нефть. При этом сам продукт, образуемый непосредственно в пласте, оказывается лучшего качества, что позволяет значительно повысить добычу нефти. Реагенты такого типа изменяют физико-химические свойства высокопроницаемых пластов с большим содержанием воды, что

существенно снижает их проницаемость, изменяя тем самым фильтрационные потоки. Такими качествами обладают гели, полученные на основе ПАА и высокоосновного гидроксохлорида алюминия (ГОХА). В результате образования комплекса непосредственно в скважине охват пласта заводнением увеличивается, а обводнённость нефти уменьшается, что приводит к росту производительности скважины.

Целью данной работы является изучение влияния ГОХА, ПАА и их смеси на водопроницаемость природных пористых структур. Исследования проводили на модельных дисперсных системах на основе чистого диоксида кремния и алюмосиликатов. Гидроизолирующий эффект изучали путём определения скорости истечения дистиллированной воды через слой модельной насыпи до и после обработки её растворами ГОХА и ПАА.

Опыты по определению скорости истечения жидкости проводили на установке, представляющей собой стеклянную трубку с внутренним поперечным сечением $3,2 \text{ см}^2$ и высотой 36 см. В трубку во всех случаях засыпали слой диоксида

кремния или алюмосиликатов на высоту 3 см (далее – засыпка). Объём пропускаемой через этот слой дистиллированной воды или раствора составлял 100 мл. Время истечения жидкости измеряли при постоянном давлении, поддерживая уровень жидкости над твёрдой фазой 12 см, что соответствует 1177 Па. Время истечения 100 мл дистиллированной воды через необработанный реагентами фильтрующий слой («холостой опыт») составило 137 секунд.

В качестве реагентов использовали растворы ПАА с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ и плотностью $1,27 \text{ г/см}^3$. Содержание ПАА в растворе составляло $1,22 \text{ г/см}^3$. ГОХА представлял собой раствор с вязкостью 40 Па·с при температуре 18°C , плотностью $1,336 \text{ г/см}^3$, концентрацией по алюминию 11,5 масс.%, по сухому веществу 48 масс.%.

Одним из испытуемых материалов был взят прокалённый и очищенный от кислоты реактивный кварцевый песок. Размер частиц песка 0,16-0,35 мм со средней удельной поверхностью $0,9-1,9 \text{ м}^2/\text{г}$. Если принять в первом приближении, что частицы песка имеют шарообразную форму, то при определении плотности упаковки диоксида кремния её можно рассматривать как глобулярную модель или модель полых цилиндров (капиллярные модели). В первом случае пористую структуру среза представляют в виде укладки шаров одинакового размера, в которой сами частицы дисперсии служат моделью элементарных частиц скелета, а промежуток между ними представляет собой пористое пространство [1].

Всё построение глобулярной модели определяется её основным параметром – размером частиц и плотностью их упаковки, характеризуемой координационным числом. Очевидно, что чем больше размер частицы, тем меньше радиус пор упаковки, а значит такая система обладает незначительной удельной поверхностью и влияние факторов, связанных с границей раздела фаз, минимально. Прокалённый кварцевый песок не обладает внутренней пористой структурой, поэтому, имея малую удельную поверхность, его влияние на процесс

гелеобразования при взаимодействии ПАА и ГОХА незначительно.

Для исследования влияния ГОХА, ПАА и их смесей на процесс водоотделения были приготовлены рабочие растворы ПАА с концентрацией 0,12% и ГОХА 12,3% в пересчёте на сухое вещество, что соответствовало 2,3% по алюминию.

Первоначально пропустили через засыпку раствор ПАА, а затем определили время истечения 100 мл воды. Оно составило 140 с, что почти совпадает с временем «холостого опыта», т.е. ПАА в чистом виде не влияет на процесс водоотделения.

Провели новую засыпку дисперсии кварцевого песка и обработали его рабочим раствором ГОХА. Время истечения 100 мл воды составило 166 с, т.е. чистый ГОХА, как и чистый ПАА не влияет на процесс водоотделения.

Далее был проведён эксперимент по совместному воздействию этих двух реагентов на структуру твёрдой фазы, при этом изменялась очередность обработки песка растворами ГОХА и ПАА.

Сначала обработали засыпку рабочим раствором ПАА, а затем ГОХА и выдержали 20 мин в контакте с твёрдой фазой. Фильтрация резко уменьшилась и составила 6000 с. Т.е. скорость фильтрации уменьшилась в 42,9 раза.

Затем изменили порядок подачи реагентов и в тех же условиях ввели сначала ГОХА, а затем ПАА. Фильтрация воды практически прекратилась и составила 6500 с, т.е. скорость фильтрации уменьшилась в 47,4 раза.

Таким образом, было выявлено, что на водоотделение оказывает влияние только совместный реагент, образуемый ПАА и ГОХА, причём обработка сначала раствором ГОХА, а затем ПАА предпочтительней, поскольку водоотделение в этом случае значительно меньше.

Необходимо отметить, что при выгрузке засыпки, обработанной сначала раствором ПАА, а затем ГОХА, наблюдалось разрыхление кварцевого песка. При изменении же порядка обработки слоя песка реагентами (сначала ГОХА, а затем ПАА) было замечено, что частицы песка

находятся в связанном состоянии. Такое увеличение контакта между частицами песка может быть вызвано образованием комплекса между ГОХА и ПАА [2].

Поскольку ГОХА является сильным электролитом, то он может выступать как инактивное вещество, вызывая повышение поверхностного натяжения на границе частицы кварцевого песка – раствор ГОХА. Избыточная свободная энергия приводит к более интенсивному взаимодействию между частицами песка и молекулами комплекса, образующегося при добавлении ПАА. При этом снижается поверхностное натяжение, что способствует образованию геля в каналах при плотной укладке частиц дисперсной фазы.

Таким образом, при обработке кварцевого песка сначала раствором ПАА, а затем ГОХА в порах упаковки частиц дисперсии происходит образование комплекса ПАА-ГОХА, имеющего гелеобразную структуру. Это, по-видимому, приводит к закупорке межконтактных объёмов в плотной упаковке частиц кварцевого песка.

В ходе проведения экспериментов было замечено, что скорость образования комплекса зависит от температуры и концентрации растворов ГОХА и ПАА, поэтому в следующей серии опытов увеличили концентрацию ПАА в два раза (0,24%), а концентрацию ГОХА оставили прежней. Заменили засыпку кварцевого песка на новую и установили температуру 16 °С. Время истечения 100 мл воды составило 150 с. Обработали песок раствором ГОХА, а затем 0,24% ПАА. Через 20 минут контакта время фильтрации возросло до 200 с. Хотя увеличение по времени незначительно, но всё-таки оно выше, чем в случае применения 0,12% ПАА.

Несколько ускоренная фильтрация воды в этом случае, возможно, объясняется тем фактом, что не весь ПАА связывается в комплекс в виде геля. По-видимому, избыток ПАА способствует водоотделению, как любое поверхностно-активное вещество.

Было замечено также, что скорость фильтрации зависит и от времени контакта ГОХА и ПАА с кварцевым песком. По-

этому смесь данных реагентов оставили в контакте с кварцевым песком на 48 часов, после чего определили время фильтрации. Оно составило 5040 с, что значительно меньше времени предыдущего опыта при концентрации ПАА 0,12% и температуре 18 °С.

Поскольку кварцевый песок не обладает пористой структурой, то контакт растворов ПАА и ГОХА определяется только плотностью упаковки частиц дисперсии. Значительно большей удельной поверхностью обладают стенки скважины, состоящие из алюмосиликатных пород. Было сделано предположение, что увеличение удельной поверхности засыпки должно привести к увеличению гидроизолирующего эффекта. Для подтверждения этого была проведена серия опытов, в которых в качестве модели был выбран алюмосиликат марки ПОРОХРОМ-111 с размером частиц 0,4-1,0 мм и удельной поверхностью 300-400 м²/г (ТУ 8П 525-71). Концентрация применяемых реагентов осталась прежней – 0,24% ПАА и 12,3% ГОХА в пересчёте на сухое вещество. Высота засыпки была увеличена до 4,0 см. Время «холостого опыта» составило 555 с, т.е. скорость истечения воды через необработанный реагентами алюмосиликат оказалась в 3,7 раза меньше, чем в случае засыпки кварцевого песка, обладающего малой удельной поверхностью. Ускорение водоотделения при фильтрации, возможно, связано с тем, что в капиллярах алюмосиликатов содержится воздух, который приводит к уменьшению площади контакта воды с поверхностью твёрдой фазы за счёт уменьшения смачиваемости стенок капилляров.

Далее обработали алюмосиликат раствором ГОХА, выдержали 20 минут, затем ввели раствор ПАА. Водоотделение прекратилось сразу, т.е. значительно быстрее, чем в случае применения кварцевого песка. Увеличение времени контакта до 22 часов не привело к каким-либо видимым изменениям, поскольку уровень воды в приборе остался на исходной отметке.

Можно предположить, что ГОХА, являясь инактивным веществом, легко

проникает в капилляры, смачивает их и, следовательно, повышает поверхностное натяжение на границе твёрдое тело – жидкость. Т.е. молекулы ГОХА как бы создают матрицу, а введённый затем ПАА быстро образует с ним комплекс. Это становится возможным вследствие значительно более высокой концентрации молекул ГОХА на границе раздела фаз, чем при контакте их с ПАА в объёме из-за медленной диффузии последнего. В результате узкие поры адсорбента (на что указывает большая удельная поверхность) заполняются гелем, что способствует закупорке капилляров, а значит, и уменьшению водоотделения.

Для подтверждения влияния пористости грунта на водопроницаемость были проведены эксперименты с алюмосиликатом, имеющим малый размер частиц и большую удельную поверхность. В качестве такой модели был выбран носитель для газовой хроматографии SYEZASORB-AW чехословацкой фирмы СЕМАРОЛ. Размер частиц данного алюмосиликата (0,25-0,36 мм) такой же, как у кварцевого песка, но с гораздо большей удельной поверхностью (650 м²/г), которая в 1,6-2,2 раза больше, чем у ПОРОХРОМА-111.

Эксперимент проводили как и в предыдущем случае при температуре 16 °С с высотой фильтрующего слоя 4 см. Время «холостого опыта» составило 69 с, что может являться следствием плохой смачиваемости порошка из-за наличия адсорбированного воздуха в порах. По этой же причине возможно разрыхление засыпки, т.к. большое количество воздуха способствует уменьшению кажущейся плотности дисперсии, на что указывает и тот факт, что часть дисперсии всплывает. Это привело к необходимости увеличения времени контакта дисперсии с растворами ГОХА и ПАА.

Рабочие растворы ГОХА и ПАА были взяты той же концентрации, что и в опытах с ПОРОХРОМОМ. Сначала обработали дисперсию раствором ГОХА в те-

чение 30 мин, как и в случае с ПОРОХРОМОМ. Время истечения 100 мл воды уменьшилось и составило 54 с. Снова обработали засыпку раствором ГОХА в течение 30 мин, а затем раствором ПАА. Через 10 мин контакта время фильтрации 100 мл воды оказалось равным 495 с, т.е. налицо тенденция образования геля в порах засыпки.

Заменили загрузку порошка SYEZASORB-AW, обработали в режиме, указанном выше и оставили на 22 часа. Фильтрация практически прекратилась и через 92 часа составила всего около 100 мл воды.

Таким образом, по сравнению с кварцевым песком, имеющем малую удельную поверхность, скорость водоотделения уменьшилась в 65,7 раза. Следовательно, увеличение удельной поверхности, а значит и пористости дисперсии порошка способствует лучшему образованию геля при взаимодействии ГОХА и ПАА. Как было показано нами ранее [3], алюмосиликаты и неорганические соли также способствуют переходу ГОХА в твёрдое состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хейфиц Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых телах. – М., Химия, 1982. – С. 320.
2. Радченко С.С. Синтез композиционных реагентов на основе акриламида и гидроксохлорида алюминия и изучение их флокулирующих свойств / Радченко С.С., Быкадоров Н.У., Новаков И.А. // Сб. «Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов». – Волгоград: РПК, 2001. – С. 172-176.
3. Новаков И.А., Быкадоров Н.У., Радченко С.С. и др. Способ получения твёрдого хлоралюминийсодержащего коагулянта // Патент РФ №2210539. 2003. Бюл. №23.

**INVESTIGATION OF DEHYDRATION PROCESS AT TREATMENT
ALUMINOSILICATES BY SOLUTIONS OF POLYACRYLAMIDE AND
HYDROXYALUMINUM CHLORIDE**

Bykadorov N.U., Kablov V.F., Bondarenko S.N., Kondrutsky D.A., Zhohova O.K.
*Volzhsky Polytechnical Institute (branch of) Volgograd State Technical University, Volzhsky,
Russia*

Hydroxyaluminum chloride (HOAC), polyacrylamide (PAA) and their mixes influence on water penetration of the modelling disperse systems on base of pure silica and aluminosilicates was investigated. It is determined that increase in the specific surface area so also porosity of the disperse systems promotes the best formation of gel at reaction of HOAC and PAA and consequently lowers water penetration more effectively. Results of the work can be applied in the technologies of increase of productivity of oil wells.

Keywords: waterproofing, gelatinization, water permeability, hydroxyaluminum chloride