

И.Л.МАРХАСИН

ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА НЕФТЯНОГО ПЛАСТА



И. Л. МАРХАСИН

553.98
ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКАЯ
МЕХАНИКА
НЕФТЯНОГО
ПЛАСТА

2314



МОСКВА «НЕДРА» 1977



Мархасин И. Л. Физико-химическая механика нефтяного пла-
ста. М., «Недра», 1977, 214 с.

В книге описаны физико-химические процессы, определяющие перемещение нефти в пласте при ее фильтрации, рассмотрен механизм адсорбции активных компонентов нефти на твердых поверхностях; формирование на их базе граничных слоев нефтей, обладающих аномальными свойствами; приведены исследования физических и реологических свойств граничных слоев. Рассмотрены природа поверхности-активных компонентов нефти и их влияние на фильтрацию нефти и коэффициент вытеснения нефти из пористой среды. Дано описание аппаратуры и методик постановки и проведения опытов по вытеснению в условиях пластовых давлений и температур.

Книга предназначена для научных работников, инженеров, работающих в области разработки месторождений и добычи нефти, а также студентов старших курсов нефтяных факультетов.

Табл. 49, ил. 110, список лит. — 209 назв.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одной из основных проблем нефтедобывающей промышленности является проблема увеличения нефтеотдачи. Известно, что коэффициент извлечения нефти из пласта изменяется в пределах от 0,7 до 0,7, не превышая в среднем 0,5. Таким образом, количество извлеченной нефти по мере разработки новых месторождений астет.

По нашему глубокому убеждению одной из основных причин толь низкого извлечения нефти из пласта следует считать молекулярно-поверхностные процессы, происходящие на границе раздела нефть — породообразующие минералы — погребенная вода.

Нефтяной коллектор представляет собой пористую среду, на-
щенную жидкостью и газами. Поскольку часть поверхности поровых каналов нефтеимещающих пород гидрофильна, а другая
часть гидрофобна, то смачиваются они нефтью по-разному. Рас-
пределение гидрофильных и гидрофобных участков, их число и
распределение зависят от природы породообразующих минералов,
с физико-химических свойств насыщающих пласт жидкостей и со-
стояния в нем погребенной воды. Исследованиями, проведенными
на большом числе месторождений нефти [209], выявлено
следующее распределение различных поверхностей в коллекто-
рах (%):

	Терригенные	Карбонатные
Гидрофильная	27	8
Гидрофобная	66	84
С промежуточной смачиваемостью ¹	7	8

им образом, основная часть поверхности поровых каналов является гидрофобной и гидрофобизованной нефтью и газом. наличие гидрофобных и гидрофобизованных участков в пласте усилывает прямой контакт их с нефтью и, следовательно, адсорбцию поверхности-активных компонентов нефти на поверхности породообразующих минералов. Размеры формирующихся граничных слоев нефти соизмеримы с размерами поровых каналов коллектора. По составу (более высокому содержанию тяжелых фракций) граничные слои нефти отличаются от нефти в объеме. следствие этого, они обладают повышенными вязкостью и пре-

¹ Коллекторы подразделяли по значениям краевых углов смачивания: гидрофильные — $0^\circ < \theta < 75^\circ$; гидрофобные — $105^\circ < \theta < 180^\circ$ и промежуточные — $75^\circ < \theta < 105^\circ$.

дельным напряжением сдвига. Большая часть нефти, находящаяся в граничном слое, либо вообще не течет при градиентах давления вытеснения разрабатываемого пласта, либо создает добавочное сопротивление для фильтрации в пласте нефти. Сопоставляя величины радиусов поровых каналов нефтяного пласта и толщины граничных слоев нефти, а также учитывая преобладание в пласте участков с гидрофобной поверхностью, можно предположить, что значительная доля остаточной нефти находится в пласте в гравитационно-связанном состоянии.

Следовательно, прежде всего необходимо изучить природу сил, определяющих строение и структуру граничных слоев нефти, а также факторы, определяющие их: свойства породообразующих минералов, компонентный состав нефти и ее физико-химические свойства. Такой комплекс исследований дает возможность научно обоснованно выбрать способ воздействия на пласт для рационального использования поверхностных сил в нефтяном коллекторе, создать метод, позволяющий перевести нефть граничного слоя в свободное состояние и тем самым увеличить нефтеотдачу пласта. Итак, основным содержанием физико-химической механики нефтяного пласта является изучение процессов, происходящих на границе раздела жидкостей и газа с породообразующими минералами.

В предлагаемой монографии изложены данные оригинальных исследований последних десяти лет, выполненные автором с сотрудниками, а также проведен анализ аналогичных исследований других ученых как в нашей стране, так и за рубежом.

Мысль об этой книге возникла под влиянием общения с академиком Петром Александровичем Ребиндером, светлую память о котором автор глубоко чтит.

Особую благодарность и глубокую признательность автор выражает профессору Григорию Исааковичу Фуксу, беседы и дискуссии с которым оказали значительное влияние на направление исследований автора и его учеников.

Автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность своим сотрудникам и ученикам В. С. Богданову, Э. А. Галлямовой, Г. М. Гусмановой, О. Ф. Кондрашову, Н. И. Скоморовской, Л. Н. Страндс, В. Р. Стрекиной за участие в проведении трудоемких и длительных экспериментов. Автор глубоко благодарен за помощь в оформлении рукописи сотрудникам кафедры физики В. С. Богданову, Г. М. Гусмановой, В. И. Зуевой, Н. В. Мелентьевой, Н. Л. Разинковой, Л. Х. Утяшевой, Е. Н. Шарафутдиновой.

Учитывая, что настоящая работа является первой попыткой обобщения материалов подобного рода, автор с благодарностью примет замечания и отзывы читателей.

Глава I

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТИ

Нефти различных месторождений и даже одного и того же месторождения по составу и физическим свойствам сильно различаются между собой (табл. 1), но всем нефтям в большей или меньшей степени присуща поверхностная активность. Еще в начале 40-х годов М. М. Кусаковым, П. А. Ребиндером, К. Е. Зинченко [88], а затем Ф. А. Требиным [178] было установлено, что фильтрация нефти в пористой среде сопровождается некоторым уменьшением расхода. Это явление указанные исследователи объясняли образованием на поверхности поровых каналов адсорбционных слоев полярных компонентов нефти, изменяющих молекулярную природу твердой поверхности и являющихся базой для формирования коллоидизированных граничных слоев нефти, отличающихся по реологическим свойствам от нефти, находящейся в свободном объеме. В результате этого явления уменьшается сечение фильтрационных каналов пористой среды и снижаются ее проницаемость и нефтеотдача.

Многие исследователи [8, 45, 46, 102, 111, 112, 124] указывали на аномальные свойства нефтей в пористой среде, которые проявляются тем больше, чем меньше скорость фильтрации нефти. Сравнение закономерностей фильтрации и вытеснения из пористой среды нефти и изовискозной ей неполярной жидкости показывает, что явления, осложняющие указанные процессы, тесно связаны с содержанием в нефти поверхностно-активных компонентов [9, 45, 157, 184]. Затухание фильтрации тем больше и соответственно коэффициенты вытеснения тем меньше, чем больше в нефти поверхностно-активных веществ.

Исследования В. В. Девликамова с сотрудниками [46—48, 163] показали, что в пластовых условиях нефти обладают структурно-механическими свойствами. Поверхностно-активные компоненты нефти образуют пространственную структуру. Она препятствует движению нефти в пористой среде и, следовательно, ее вытеснению. На контакте нефть — породообразующие минералы формируются слои нефти, обладающие аномальными свойствами, толщина которых соизмерима с радиусом поровых каналов нефтяных коллекторов [30, 105, 108, 113, 118, 119, 120, 122, 136].

Вытеснение нефти водой из пористой среды сопровождается как диспергированием, так и коалесценцией капель обеих жидкок-

Характеристика нефтей различных месторождений СССР [127]

Нефть	Плотность при 20° С, г/см³	Молекулярная масса	Вязкость, сСт при °С		Содержание, %					Кислотное число, мг КОН/г нефти	
			20	50	парафина	серы	азота	смол сернико- кислотных гелевых	асфальтенов		
Яргская	0,9449	452	786,30	406,00	1,45	1,11	0,37	50	29,40	3,68	0,68
Козубаевская	0,8516	342	7,89	3,74	6,71	1,41	0,10	28	8,30	1,44	0,10
Арланская	0,8918	—	39,70	13,50	3,40	3,04	0,33	76	16,60	5,80	—
Чекмагушская	0,8981	294	57,20	19,20	4,03	3,10	—	74	21,70	8,00	—
Ромашкинская	0,8620	232	14,22	5,90	5,10	1,61	0,17	34	10,24	4,00	0,14
Мухановская	0,8462	215	13,28	4,84	6,90	1,18	0,12	28	7,50	2,24	0,65
Красноярская	0,9300	320	341,00	51,23	4,40	4,60	0,26	42	20,70	6,16	0,25
Приволжская	0,8230	175	8,35	2,69	8,50	0,47	0,023	14	6,30	0,41	0,14
Бешкульская	0,8787	190	13,54	5,50	3,80	1,68	0,04	14	9,00	0,30	0,09
Карадагская парафинистая	0,8483	227	35,40	1,20	13,80	0,19	—	0	5,00	0,13	16,81
Нефтяные Камни	0,8844	255	23,60	9,10	0,30	0,25	0,21	22	12,00	0,58	2,77
Газлинская	0,8174	156	2,24	1,31	Следы	0,16	—	4,0	1,76	0,14	—
Челекенская	0,8740	257	20,01	8,93	0,80	0,25	0,16	30	13,20	0,71	3,79
Тереньузюкская	0,9354	362	230,50	38,90	0,46	1,22	0,04	21	14,05	0,83	4,46
Узенькая	0,8419	233	—	11,56	29,40	0,13	0,07	—	9,70	1,00	0,09
Усть-Балыкская	0,8836	288	26,12	11,35	2,25	1,53	0,19	44	11,10	2,30	0,14

стей [9, 184]. Установлено, что чем больше содержание в нефти поверхностно-активных веществ, тем выше степень дисперсности эмульсии и тем больше время ее существования [154, 156].

Анализ перечисленных и многих других отечественных и зарубежных исследований, рассматриваемых ниже, позволяет однозначно утверждать, что механизм перемещения нефти в пласте и извлечение ее во многом определяются молекулярно-поверхностными процессами, протекающими на границах раздела фаз (порообразующие минералы — насыщающие пласт жидкости и газы — вытесняющие агенты) и, следовательно, свойствами и содержанием поверхностно-активных компонентов нефти.

Исследованиями П. А. Ребиндера, М. М. Кусакова, К. Е. Зинченко и Л. Г. Гурвича [42, 88] было установлено, что поверхностная активность нефти обусловлена суммарным содержанием в ней полярных соединений, которые концентрируются в высокомолекулярных, тяжелых фракциях нефти и относятся к группе гетероорганических соединений, проявляющих поверхностную активность на межфазных границах различной природы. Обратимся к более детальному рассмотрению этих соединений и их свойств.

Нефтяные кислоты

Впервые кислоты были выделены Эйхлером в 1874 г. из нефти Апшеронского полуострова. В том же году Хели и Медингер получили кислоты из румынских нефтей. Исследования состава и свойств этих кислот показали, что они являются предельными карбоновыми кислотами. Несколько позже Марковниковым и Оглоблиным был открыт в бакинских нефтях новый класс предельных углеводородов — циклопарафинов, которые они назвали нафтенами и соответственно выделенные из этих нефтей кислоты состава $C_nH_{2n-2}O_2$, или $C_nH_{2n-1}COOH$ были названы нафтеновыми. Несмотря на то что среди нефтяных кислот имеются и низшие жирные кислоты, общее название нефтяных карбоновых кислот — нафтеновые кислоты — сохранилось до настоящего времени.

Содержание нафтеновых кислот в нефтях составляет сотые доли процента, иногда достигает 1 и очень редко 2% [132, 168]. При контакте с щелочными водами нафтеновые кислоты образуют соли, которые являются водорастворимыми поверхностно-активными веществами и снижают поверхностное натяжение на границе раздела нефть — вода.

В. Г. Малышеком [101] была предложена классификация нефтей (табл. 2) в зависимости от содержания в них нафтеновых кислот, исходя из значений величины поверхностного натяжения на границе раздела нефть — вода (морская — каспийская и пластовая щелочная).

Нафтеновые кислоты являются сильными эмульгаторами, однако основным стабилизирующим элементом водонефтяных эмульсий являются асфальтены [144]. Нафтеновые кислоты хорошо

Таблица 2

Классификация нефти по активности [96]

Нефти	Содержание нафтеновых кислот, %	Межфазное натяжение, эрг/см ² , на границе нефть—вода	
		морская	пластовая
Неактивная	До 0,06	25—35	25—35
Малоактивная	0,10—0,25	14—25	7—8
Активная	0,30—1,00	14—25	1—7
Высокоактивная	1,00—2,50	12—25	1

адсорбируются на границе раздела нефть — породообразующие минералы. Их присутствие в нефти подавляет в некоторой мере (на 20—30%) адсорбцию асфальтенов [102]. Но даже в присутствии нафтеновых кислот наибольшее гидрофобизующее воздействие на поверхность породообразующих минералов оказывают асфальтены [176].

Сравнительно высокое содержание нафтеновых кислот имеют лишь нефти Апшеронского полуострова, заметное количество их содержат некоторые нефти Украины и Молдавии [132], а нефти месторождений Волго-Уральской провинции и нефтеносных районов Сибири практически не содержат нафтеновых кислот. Поэтому поверхностная активность этих нефтей, а следовательно, и закономерности перемещения их в пласте и извлечения из пласта во многом определяются содержанием в них асфальтосмолистых компонентов.

Асфальтосмолистые компоненты нефти

Асфальтосмолистые вещества являются наиболее сложными и наименее изученными компонентами нефти. Многие исследователи, констатируя увеличение поверхностной активности нефти, связывают это явление с ростом содержания асфальтенов [42, 168, 169].

Содержание смол в тяжелых нефтях достигает 40—50% [168], содержание асфальтенов может быть 10% и более [132].

Большую часть нефтяных смол составляют химически нейтральные вещества. В смолах сконцентрирована основная масса сернистых, кислородных и чаще всего азотистых соединений нефти. Этим объясняется довольно высокая полярность и поверхностная активность нефтяных смол [168]. Содержание кислорода и серы, а также суммарное содержание всех гетероатомов возрастает с увеличением полярности фракций смол, полученных при хроматографическом разделении. В этой же последовательности увеличиваются кислотность, поверхностная активность, диэлектрическая проницаемость и размеры молекул [168].

Молекулярная масса смол колеблется от 600 до 1000. Размеры площади молекул, рассчитанные методами давления монослоя и растекания капли, составляют 0,10—0,80 нм².

Асфальтены легко выделяются из нефтей осаждением их петролейным эфиром или индивидуальными парафиновыми углеводородами С₅—С₇. Это свойство асфальтенов послужило основанием для выделения их в отдельную классификационную группу [158, 161].

В сложной многокомпонентной системе, какой является нефть, нет резких переходов между полициклическими углеводородами и смолами, между смолами и асфальтенами, что объясняется небольшой разницей между размерами и типами их молекул. Поэтому в определенных условиях возможен процесс перехода смол в асфальтены. При осаждении асфальтенов из нефти более высокомолекулярные смолы, близкие по строению, тоже осаждаются в тех или иных количествах, поэтому для более надежного выделения асфальтенов их пересаждают.

Различие и сходство химического состава смол и асфальтенов, возможность образования последних из смол позволяет предполагать, что асфальтены являются продуктами конденсации смол. Молекулы асфальтенов имеют полициклическую структуру, в которой ароматические кольца расположены друг над другом (размер кольца 0,85—1,50 нм). Кольца соединены между собой парафиновыми цепочками ли нафтеновыми группами. По данным рентгено-структурного анализа можно предположить, что расстояние между трехмерными алифатическими или нафтеновыми группами составляет 0,55—0,60 нм. Толщина пачки ароматических колец равна 0,16—2,0 нм. Сравнение растворимости асфальтенов и других высококонденсированных ароматических соединений в органических растворителях позволяет сделать вывод, что ароматические структуры молекул асфальтенов содержат меньше пяти бензольных колец.

Химические структуры асфальтенов чрезвычайно разнообразны: от соединений с преобладанием алифатических элементов в молекулах до высококонденсированных ароматических систем и от чистых углеводородов до гетероциклических соединений с различными полярными группами. Поэтому асфальтены рассматривают как класс веществ, объединенных не по химической природе, а по растворимости. Учитывая, что свойства нефтеэмещающих пород и компонентный состав нефти изменяются и в пределах одной залежи, а также принимая во внимание физико-химическое воздействие пластовых вод, контактирующих с нефтью, и биохимические процессы, можно предполагать, что и физико-химические свойства асфальтенов различны.

В зависимости от химического состава нефти и концентрации в ней асфальтенов они могут находиться в виде истинных или коллоидных растворов. В высоковязких нефтях асфальтены находятся в коллоидном состоянии. В этих системах асфальтены — дисперсная фаза, а углеводороды и смолы — дисперсионная среда.

Степень дисперсности асфальтенов зависит от свойств дисперсионной среды. Радиус мицелл, определяемый по данным дифракции рентгеновских лучей в электронной микроскопии, составляет 5,0—15 нм.

Как указывает С. Р. Сергиенко, состояние коллоидных систем (золь или гель) зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются концентрация асфальтенов, количественное соотношение углеводородов и смол, молекулярная масса и химическая природа асфальтенов. Ассоциация или агломерация их сопровождается выпадением их в виде твердого осадка [168].

Концентрирование асфальтенов на границе раздела нефть — порода может привести к тому, что в общем объеме нефти асфальтены будут находиться в истинном растворе, а в граничном слое — в виде коллоидного раствора. Концентрация асфальтенов, их химическая структура оказывают существенное влияние на физико-химические свойства граничного слоя и в первую очередь на его реологические свойства.

СВЯЗЬ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ И КОЭФФИЦИЕНТОМ СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ

Основным параметром, характеризующим физические свойства асфальтенов, является их молекулярная масса. Однако существующие методы определения ее трудоемки и связаны со значительными погрешностями. При этом следует учитывать, что и методика подготовки асфальтенов и процесс определения их молекулярной массы значительно влияют на получаемую величину и потому в величинах молекулярной массы асфальтенов, определенных разными исследователями, имеются значительные расхождения (табл. 3).

Таблица 3

Молекулярные массы асфальтенов, определенные различными методами [160]

Метод определения	Молекулярная масса	Исследователь
Вискозиметрический (разбавленные растворы бензола)	700—800	Эккерт и Уитмен
То же	1800	Макк
Криоскопический:		
в нафталине	1660	Хиллмен и Барнетт
в бензоле	2400	То же
в камфоре	2219—5600	Катц
в бензole	4300—5600	"
»	5000—6000	
Мономолекулярной пленки	80 000—140 000	Саханов и Васильев Пфайффер и Саал

Также обнаруживаются большие расхождения при определении различными методами молекулярной массы асфальтенов, выделенных из одного исходного продукта (табл. 4).

**Молекулярная масса асфальтенов, выделенных из венесуэльского битума,
определенная различными методами [160]**

Растворитель	Молекулярная масса, определенная			
	по понижению температуры замерзания	по понижению давления паров	по остаточному давлению	по пленкам на воде
Бензол	2000—4000	12 000	82 000	50 000—100 000
Сероуглерод	—	13 000—22 000	—	—
Нитробензол	800	—	—	—
Камфора	600	—	—	—

Приведенные данные показывают, что использование величины молекулярной массы асфальтенов при существующих методах ее определения не может быть приемлемым для выявления закономерностей, на основе которых разрабатывают рациональные технологические схемы добычи нефти. Поэтому необходимо найти другой параметр, характеризующий физико-химические свойства асфальтенов.

Таким параметром может служить цветность [151], поскольку она в определенной мере отражает химическую структуру молекулы.

Исходя из изложенного, нами было предложено [102] использовать для характеристики асфальтенов их коэффициент светопоглощения $K_{сп.}$. Он имеет большой диапазон изменения в пределах залежи и характеризуется быстротой, точностью и воспроизводимостью определений. Так, различие значений $K_{сп.}$ для асфальтенов, извлеченных из нефти Арланского месторождения, достигало 2000—2500 ед. Такая же вариация его значений наблюдалась для асфальтенов, извлеченных из нефти Манчаровского, Туймазинского и Шкаповского месторождений. При этом абсолютная погрешность в определении $K_{сп.}$ составляет ± 5 ед.

Коэффициент светопоглощения асфальтенов определяется их природой. Поэтому естественно предположить существование связи между коэффициентом светопоглощения асфальтенов и другими их свойствами. Для проверки этого были измерены коэффициенты светопоглощения и молекулярные массы асфальтенов нефти различных месторождений.

Так как условия сушки оказывают существенное влияние на величину молекулярной массы асфальтенов, возникла необходимость проверить влияние этих условий на коэффициент светопоглощения асфальтенов и определить условия, при которых сушка их не вызывает изменения этого коэффициента. Оптимальными оказались условия, при которых проводили нижеописываемые эксперименты. Дважды переосажденные асфальтены растворяли в 100 мл бензола и определяли оптическую плотность раствора. Затем растворитель отгоняли в токе азота и асфальтены подвер-

гали вакуумной сушке при температуре 50°С. Высущенные асфальтены вновь растворяли в таком же объеме бензола и определяли оптическую плотность раствора. Операцию повторяли пять раз. Сопоставление значений оптических плотностей до и после сушки показало их полное совпадение. Таким образом, разделение асфальтенов указанным способом не оказывает влияния на величину коэффициента светопоглощения. Определение его проводят с высокой степенью точности, оно менее трудоемко и более объективно, чем определение молекулярной массы.

Для выяснения взаимосвязи между коэффициентом светопоглощения и молекулярной массой асфальтенов были определены молекулярные массы и молярные коэффициенты светопоглощения асфальтенов — ($K'_{\text{сп.а}}$), выделенных из нефтей разных скважин Арланской и Новохазинской площадей Арланского месторождения, Манчаровской площади Манчаровского месторождения и Шкаповского месторождения (табл. 5).

Таблица 5
Молекулярные массы и коэффициенты светопоглощения асфальтенов,
выделенных из различных нефтей

Номер скважины	Молекулярная масса	Молярный коэффициент светопоглощения	Коэффициент светопоглощения
Арланское месторождение. Новохазинская площадь			
297	$2,4 \cdot 10^3$	$23,6 \cdot 10^3$	9845
327	$1,8 \cdot 10^3$	$16,4 \cdot 10^3$	9120
3329	$2,5 \cdot 10^3$	$24,8 \cdot 10^3$	9840
3300	$2,4 \cdot 10^3$	$22,9 \cdot 10^3$	9549
3504	$2,1 \cdot 10^3$	$20,6 \cdot 10^3$	9810
3509	$3,43 \cdot 10^3$	$23,1 \cdot 10^3$	9600
3512	$2,1 \cdot 10^3$	$18,9 \cdot 10^3$	9020
3513	$2,19 \cdot 10^3$	$20,6 \cdot 10^3$	9500
3516	$2,3 \cdot 10^3$	$22,2 \cdot 10^3$	9680
Арланское месторождение, Арланская площадь			
20	$2,8 \cdot 10^3$	$30,3 \cdot 10^3$	10810
297	$2,3 \cdot 10^3$	$23,2 \cdot 10^3$	9850
42	$2,18 \cdot 10^3$	$21,0 \cdot 10^3$	9636
290	$1,6 \cdot 10^3$	$13,5 \cdot 10^3$	8340
538	$1,35 \cdot 10^3$	$11,5 \cdot 10^3$	8500
Манчаровское месторождение, Манчаровская площадь			
86	$1,79 \cdot 10^3$	$16,7 \cdot 10^3$	9300
101	$1,80 \cdot 10^3$	$16,3 \cdot 10^3$	9050
92	$2,2 \cdot 10^3$	$19,8 \cdot 10^3$	9000
199	$2,4 \cdot 10^3$	$22,6 \cdot 10^3$	9400
103	$3,45 \cdot 10^3$	$24,7 \cdot 10^3$	9945
Шкаповское месторождение			
313	$1,8 \cdot 10^3$	$16,0 \cdot 10^3$	8900

Молекулярные массы асфальтенов определяли криоскопическим методом. В качестве растворителя использовали дважды сублимированный нафталин с температурой плавления 80,2° С. Концентрация растворов асфальтенов не превышала 2%, что исключало возможность ассоциации их молекул [161].

Для определения коэффициентов светопоглощения асфальтенов измеряли оптическую плотность бензольных растворов на фотоколориметре ФЭК-56. При измерении использовали зеленый светофильтр [99].

Коэффициент светопоглощения рассчитывали по формуле

$$K_{\text{сп.а}} = \frac{D}{0,4343Cl}, \quad (1)$$

где D — оптическая плотность растворов асфальтенов, равная $\lg J_0/J$; J_0, J — соответственно интенсивности падающего света и света, прошедшего сквозь однородную поглащающую среду; C — концентрация асфальтенов, г/см³ растворителя; l — ширина кюветы, см.

Молярный коэффициент светопоглощения вычисляют по формуле

$$K'_{\text{сп.а}} = \frac{K_{\text{сп.а}} M}{1000}, \quad (2)$$

где M — молярная масса асфальтенов.

Для определения молярного коэффициента светопоглощения необходимо знать величину молекулярной массы, трудности, связанные с определением ее, делают неудобным использование величины молярного коэффициента светопоглощения. В настоящее

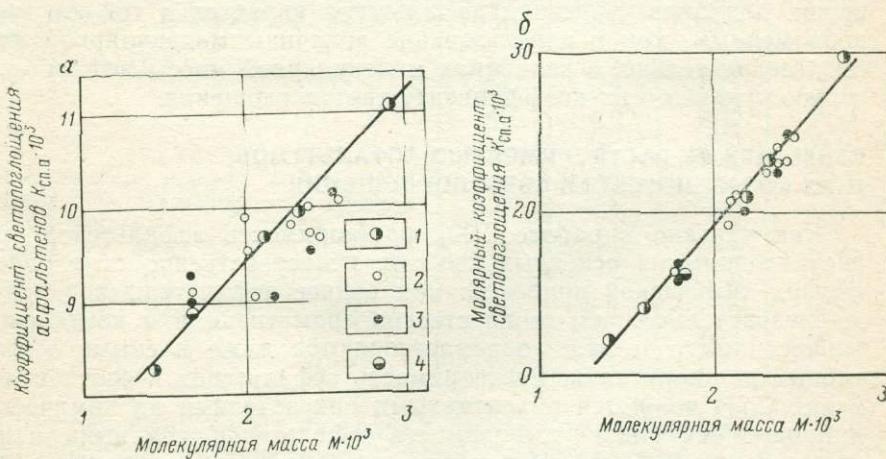


Рис. 1. Зависимость коэффициента светопоглощения (а) и молярного коэффициента светопоглощения (б) асфальтенов от их молекулярной массы из нефей различных месторождений.

1 — Арланское (Арланская площадь); 2 — Арланское (Новохазинская площадь); 3 — Манчаровское (Манчаровская площадь); 4 — Шкаповское

время для исследования нефти и их асфальтосмолистых компонентов широко используют значения коэффициентов светопоглощения нефти $K_{сп.н}$ и асфальтенов $K_{сп.а}$, рассчитываемых по формуле (1—2). Эти коэффициенты являются контрольными параметрами, позволяющими судить о свойствах и содержании асфальтосмолистых компонентов в нефтях.

Из рис. 1, *a* следует, что величины $K_{сп.а}$ растут с увеличением молекулярной массы асфальтенов, а на рис. 1, *б* видно, что между молярным коэффициентом светопоглощения и молекулярными массами существует четко выраженная зависимость (коэффициент корреляции равен 0,98). Уравнение регрессии $K'_{сп.а}$ по молекулярной массе имеет вид:

$$K'_{сп.а} = 12,1M \quad (3)$$

Уравнение регрессии M по $K'_{сп.а}$ следующее:

$$M = 0,08K'_{сп.а}. \quad (4)$$

Коэффициент корреляции связи между $K_{сп.а}$ и молекулярной массой равен 0,88. Это свидетельствует о наличии тесной связи между $K_{сп.а}$ и M :

$$K_{сп.а} = 1,36M; \quad (5)$$

$$M = 0,58K_{сп.а}. \quad (6)$$

Относительная ошибка при определении $K_{сп.а}$ по найденному уравнению регрессии не превышает 5%.

Таким образом, показано наличие тесной корреляционной связи между коэффициентом светопоглощения асфальтенов и их молекулярной массой. Использование коэффициента светопоглощения для характеристики асфальтенов является в той же мере правомерным, как и использование величины молекулярной массы. Следовательно, о величинах молекулярной массы асфальтенов можно судить по их коэффициенту светопоглощения.

СВЯЗЬ МЕЖДУ РАСТВОРИМОСТЬЮ АСФАЛЬТЕНОВ И ИХ КОЭФФИЦИЕНТОМ СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ

Как указано в работе [200], растворимость асфальтенов является одним из основных свойств, непосредственно обусловленных их химической природой: чем беднее асфальтены водородом и, следовательно, чем выше степень ароматизации и конденсированности их, тем хуже они растворяются даже в самых эффективных растворителях. Растворимость асфальтенов и соотношение в них C : H являются объективными показателями их химической природы. Чем ниже растворимость асфальтенов, чем выше в них соотношение C : H, тем в наиболее глубокой стадии ароматизации и концентрации они находятся.

Опыты были проведены с различными нефтями Башкирии. Равные навески асфальтенов, выделенных из различных нефтей, разбавляли равными объемами растворителя. Периодически через

равные промежутки времени растворы взбалтывали, после 24 ч их фильтровали, остаток на фильтре взвешивали и по разности масс определяли растворимость асфальтенов.

Проверка растворимости асфальтенов показала, что все асфальтены полностью растворимы в бензоле, толуоле, практически не растворимы в ацетоне и совершенно не растворимы в медицинском вазелиновом масле. Полная растворимость исследованных асфальтенов в бензоле позволяет считать, что в исследованных нефтях не содержится карбенов и карбоидов, так как они в указанных растворителях плохо растворимы.

Известно, что ряд исследователей в экспериментах по вытеснению моделей нефти различными агентами используют смеси нефтей с керосином. Поэтому были проведены опыты по растворимости асфальтенов в очищенном керосине (табл. 6). Для ас-

Таблица 6

Растворимость асфальтенов некоторых нефтей Башкирии в очищенном керосине

Месторождение	Номер скважины	Содержание асфальтенов в нефти, %	Коэффициент светопоглощения асфальтенов	Растворимость в очищенном керосине, %
Арланское, пласт С	290	2,5	8340	74,0
То же	291	2,7	8270	70,0
»	848	3,3	8880	55,0
»	42	5,5	9640	51,0
»	359	6,0	9890	49,0
»	304	6,9	9270	57,0
»	20	9,5	10800	37,0
Манчаровское, Манчаровская площадь, пласт С	101	2,8	9000	45,0
То же	92	3,5	9160	43,0
»	104	3,7	9350	42,0
»	86	4,0	9840	35,0
»	99	4,2	8950	50,0
»	82	6,1	9145	40,0
Чекмагушевское, пласт С	54	3,1	10270	33,0
Туймазинское, Александровская площадь, пласт С	198	3,4	9500	35,0
Туймазинское, пласт D_1	215	1,4	10900	65,0
То же	158	1,7	12050	60,0
Шкаповское, пласт D_{IV}	313	0,9	9160	66,0
То же	234	1,7	10900	67,0

асфальтенов, выделенных из нефтей одного месторождения, существует довольно тесная связь между коэффициентом светопоглощения и растворимостью в очищенном керосине (рис. 2).

Полученные результаты, на наш взгляд, можно объяснить следующим образом. Известно [168], что под асфальтенами подразумевается большая группа высокомолекулярных гетероорганичес-

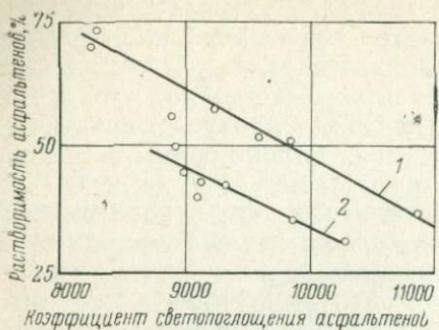


Рис. 2. Зависимость растворимости асфальтенов, выделенных из нефти Арланского (1) и Манчаровского (2) месторождений, в керосине от их коэффициента светопоглощения

следует неправомерность переноса результатов опытов по фильтрации и вытеснению нефтекеросиновых смесей на реальные процессы в нефтяном коллекторе.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕГАЗАЦИИ ПЛАСТОВОЙ НЕФТИ НА СОДЕРЖАНИЕ В НЕЙ АСФАЛЬТЕНОВ И ИХ СВОЙСТВА

Принципиальным для дальнейших исследований, и в частности исследований асфальтенов, выделенных из дегазированных нефтьей, является установление их идентичности асфальтенам пластовых нефтей.

Ранее было показано, что асфальтены нефти Ромашкинского месторождения не претерпевают количественных изменений при дегазации нефти без контакта с воздухом. Не считая возможным переносить результаты, полученные в опытах с ромашкинской нефтью, на нефти других месторождений, мы провели исследования с некоторыми нефтями башкирских месторождений.

Схема установки для определения содержания асфальтенов и их растворимости в пластовой пробе нефти представлена на рис. 3. Основным узлом установки является колонка 5, в которой происходит осаждение и растворение асфальтенов. Наличие измерительных прессов 10—12, глазков 4, 2, 6 и безъемкостных вентиляй позволяет с высокой степенью точности (до $0,02 \text{ см}^3$) измерить объем нефти, осадителя (петролейный эфир, гексан) и растворителя асфальтенов, вводимых в колонку 5. Конструкция колонки 5 позволяет периодически перемешивать нефть и растворитель или осадитель вращением или покачиванием колонки. Фильтр, на котором собираются осажденные или нерастворившиеся асфальтены, установлен непосредственно в колонке. Остановимся подробней на методике проведения эксперимента. До начала опыта всю систему продувают азотом. Затем в колонке 9, соединенной с прессом 10, создают с помощью азота давление, превышающее на

ких соединений. Очевидно, что коэффициент светопоглощения асфальтенов, выделенных из данной нефти, является характеристикой средней фракции. Растворимость же отдельных фракций различна и убывает с возрастанием молекулярной массы асфальтенов.

Анализ полученных данных показывает, что асфальтены, выделенные из нефтей различных месторождений, а также одного месторождения, отличны по физико-химическим свойствам и строению.

Из полученных данных

следует неправомерность переноса результатов опытов по фильтрации и вытеснению нефтекеросиновых смесей на реальные процессы в нефтяном коллекторе.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕГАЗАЦИИ ПЛАСТОВОЙ НЕФТИ НА СОДЕРЖАНИЕ В НЕЙ АСФАЛЬТЕНОВ И ИХ СВОЙСТВА

Принципиальным для дальнейших исследований, и в частности исследований асфальтенов, выделенных из дегазированных нефтьей, является установление их идентичности асфальтенам пластовых нефтей.

Ранее было показано, что асфальтены нефти Ромашкинского месторождения не претерпевают количественных изменений при дегазации нефти без контакта с воздухом. Не считая возможным переносить результаты, полученные в опытах с ромашкинской нефтью, на нефти других месторождений, мы провели исследования с некоторыми нефтями башкирских месторождений.

Схема установки для определения содержания асфальтенов и их растворимости в пластовой пробе нефти представлена на рис. 3. Основным узлом установки является колонка 5, в которой происходит осаждение и растворение асфальтенов. Наличие измерительных прессов 10—12, глазков 4, 2, 6 и безъемкостных вентиляй позволяет с высокой степенью точности (до $0,02 \text{ см}^3$) измерить объем нефти, осадителя (петролейный эфир, гексан) и растворителя асфальтенов, вводимых в колонку 5. Конструкция колонки 5 позволяет периодически перемешивать нефть и растворитель или осадитель вращением или покачиванием колонки. Фильтр, на котором собираются осажденные или нерастворившиеся асфальтены, установлен непосредственно в колонке. Остановимся подробней на методике проведения эксперимента. До начала опыта всю систему продувают азотом. Затем в колонке 9, соединенной с прессом 10, создают с помощью азота давление, превышающее на

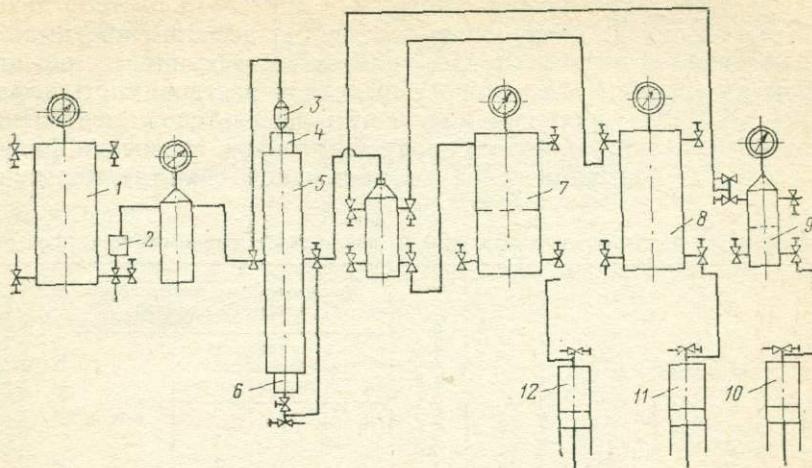


Рис. 3. Схема установки для определения содержания асфальтенов и их растворимости в пластовой пробе нефти

10 кгс/см² давление насыщения испытуемой пробы нефти, после чего в колонку переводят пробу нефти. Колонки 7 и 8 заполняют соответственно осадителем (петролейный эфир, гексан) и растворителем (бензол, керосин). Затем азотом создают во всей системе давление выше давления насыщения испытуемой пробы. При помощи пресса 10 заполняют все коммуникации от колонки 9 до колонки 5 нефтью, стравливая избыток азота и первые порции нефти через нижний вентиль колонки 5. Поддавливающей жидкостью служит глицерин.

Пользуясь измерительными прессами, в колонку 5 переводят необходимое количество нефти и осадителя асфальтенов. По истечении времени, необходимого для осаждения асфальтенов, колонку 5 поворачивают так, чтобы фильтр 3 находился внизу, и она промывается жидкостью — осадителем асфальтенов. Избыточную жидкость сбрасывают в колонку 1, а избыточное давление сбрасывают через один из верхних вентилей этой колонки. Конструкция системы допускает переосаждение асфальтенов. Перед растворением их на фильтре колонку 1 отключают от системы и промывают, в ней создается давление выше давления насыщения испытуемой пробы нефти. После растворения асфальтенов бензолом в колонке 5 фильтрат переводят в колонку 1 и из нее в колбу. Упаривание бензола из колбы производят в токе азота, а сушку асфальтенов — под вакуумом при температуре 50° С.

Параллельно из глубинной пробы нефти отбирали пробы, которые дегазировали, и уже затем осаждали асфальтены и определяли их коэффициент светопоглощения и растворимость в керосине. При определении содержания асфальтенов, выделенных из пластовой пробы, их вначале растворяли в керосине в колонке 5,

а затем нерастворяющийся остаток — в бензole и раствор перевели в колонку I. Зная общее количество асфальтенов, выделенных из нефти в первом случае, количество асфальтенов, осажденных из их раствора в керосине, определяли растворимость асфальтенов. Контролем являлось количество асфальтенов, извлеченных из их бензольных растворов, полученных после промывки фильтра 3 колонки 5 бензолом вслед за промывкой фильтра керосином.

Таблица 7
Характеристика асфальтенов, выделенных из пластовых и дегазированных проб нефти

Месторождение, пласт	Номер скважины	Содержание асфальтенов, мас. %	Коэффициент светопоглощения асфальтенов нефтей			Растворимость асфальтенов нефти в очищенном керосине	
			пластовой при давлении, кгс/см ²		дегазированной		
			100	50			
Арланское, пласт С ₂	290	2,5	8340	8342	8339	74,0	
То же	20	9,5	10800	10796	10802	37,0	
Манчаровское, Манчаровская площадь, пласт С _I	99	4,2	8950	8950	8950	40,0	
Туймазинское, пласт Д _I	215	1,4	10895	10900	10900	65,0	
Шкаповское, пласт Д _{IV}	313	0,9	9160	9150	9160	66,0	

П р и м е ч а н и е. Расчеты вели с учетом фактора дегазации.

Исходя из полученных результатов (табл. 7), можно утверждать, что дегазация нефти не приводит к образованию асфальтенов и изменению их химической структуры, о чем свидетельствует совпадение данных по концентрации асфальтенов в нефти (с учетом фактора дегазации), коэффициентов светопоглощения асфальтенов и их растворимости в очищенном керосине.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ АСФАЛЬТЕНОВ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ АКТИВНОСТЬ НЕФТЕЙ

Исследования П. А. Ребиндера показали, что различия в молекулярно-поверхностных свойствах наиболее отчетливо проявляются при измерении поверхностного натяжения на границе раздела фаз, имеющих высокую разность полярностей. Поэтому оценку поверхности активности углеводородных жидкостей проводят измерением поверхностного натяжения на границе раздела углеводородная жидкость — вода.

Было определено поверхностное натяжение нефти и бензольных растворов асфальтенов, выделенных из этих нефтей, на границе с дистиллированной водой. Брали 1%-ные растворы асфальтенов, ибо было установлено, что последующее увеличение концентрации асфальтенов в бензole не приводило к существенному

Таблица 8

Поверхностное натяжение нефтей и 1%-ных бензольных растворов асфальтенов, выделенных из этих нефтей

Месторождение	Номер скважины	Содержание асфальтенов в нефти, %	Коэффициент светопоглощения асфальтенов	Поверхностное натяжение на границе с пластовой водой, эрг/см ²	
				нефть	1%-ный бензольный раствор асфальтенов
Арланское, угленосная свита	457	3,1	8470	23,0	26,0
	380	3,1	8030	21,5	22,0
	848	3,3	8880	25,0	28,0
	42	5,5	9640	22,0	27,0
	359	6,0	9890	26,0	28,0
	3078	6,3	10810	27,0	29,0
	297	6,8	9850	26,0	28,0
Манчаровское, угленосная свита	20	9,5	10810	27,0	28,0
	101	3,5	7000	24,0	26,0
	102	5,3	4190	22,0	25,0
	86	12,2	4450	19,8	22,0
Чекмагушевское, угленосная свита	54	3,1	10270	27,0	29,0
Туймазинское, угленосная свита, Александровская площадь	198	3,4	9540	26,0	29,0
Туймазинское, пласт D_1	215	1,4	10900	27,0	29,0
	158	1,7	12090	28,0	29,0
Шкаповское, пласт D_{IV}	313	0,9	9160	26,0	28,0
	234	1,7	10900	27,0	29,0

Примечание. Поверхностное натяжение бензоля на контакте с использованными водами составило 33 эрг/см².

снижению поверхностного натяжения. В табл. 8 наряду с указанными значениями поверхностного натяжения приведено содержание асфальтенов в исследованных нефтях и коэффициенты светопоглощения этих асфальтенов.

Анализ полученных данных (табл. 8, рис. 4) указывает, что четкой зависимости поверхностного натяжения нефтей от содержания в них асфальтенов не обнаружено. Это положение справедливо как для нефти одного месторождения, так и для исследованных нефтей различных месторождений. Так, у нефтей Арланского месторождения, отобранных из скв. 457, 380, 843, содержание асфальтенов изменяется от 3,1 до 3,3%, а поверхностное натяжение этих нефтей — от 21,5 до 25,0 эрг/см². В то же время нефти из скв. 359, 3078, 297, содержащие асфальтены от 6,0 до 6,8%, обладают поверхностным натяжением от 26,0 до 27,0 эрг/см², т. е. с увеличением содержания асфальтенов в нефти возросло поверхностное натяжение на границе нефть — пластовая вода. Однако для нефтей Манчаровского месторождения увеличение содержания асфальтенов от 3,5 до 12,2% привело к уменьшению поверхностного натяжения нефтей от 24,0 до 19,8 эрг/см². В целом же

следует считать, что по содержанию асфальтенов в нефти нельзя однозначно судить о поверхностной активности нефтей.

Поверхностное натяжение 1%-ного бензольного раствора асфальтенов увеличивается с ростом поверхностного натяжения нефти, из которой извлечены асфальтены. Эта зависимость существует для всех исследованных нефтей (рис. 5).

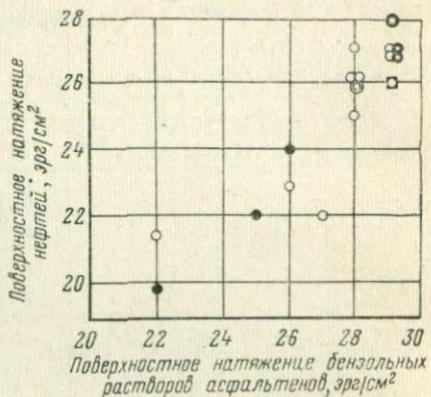
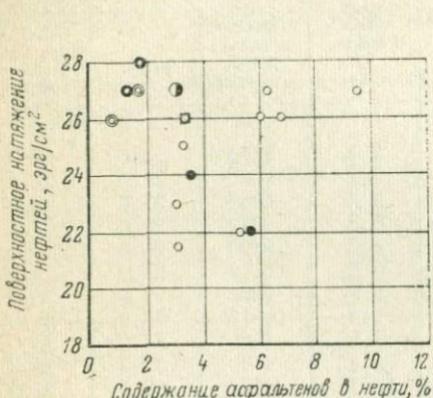


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения нефтей от поверхностного натяжения бензольных растворов асфальтенов. Коэффициент линейной корреляции 0,910 (обозначения см. рис. 1)

Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения нефтей от содержания в них асфальтенов. Коэффициент линейной корреляции 0,623 (обозначения см. рис. 1)

Анализ полученных результатов позволяет предполагать, что поверхностная активность нефтей и асфальтенов, содержащихся в них, зависит от определенной группы соединений, входящих в состав асфальтенов.

Величина заряда и подвижность молекул асфальтенов

Из литературных данных известно, что под влиянием электрического поля молекулы асфальтенов в растворах перемещаются к отрицательному электроду, т. е. они имеют положительный заряд. Поэтому было интересно определить величину заряда и степень подвижности молекул асфальтенов в электрическом поле.

При решении этого вопроса были сделаны допущения: 1) поле считать однородным; 2) действующее поле равно среднему макроскопическому; 3) все частицы одинаковы и несут равный по величине заряд; 4) концентрация частиц мала, т. е. дипольные взаимодействия между частицами несущественны, поэтому можно считать, что поле, действующее на данную частицу со стороны остальных частиц, также однородно; 5) при контакте с электродом заряды частиц не нейтрализуются; 6) величина внешнего поля выбрана с учетом применимости закона Ома.

Введем следующие обозначения (ввиду однородности поля можно ограничиться одной координатой x):

$N(xt)$ — число частиц, прошедших за время t через площадь 1 см² в точке поля с координатой x ; q — заряд частицы; μ — подвижность частицы; C_0 — начальная концентрация частиц; $n(xt)$ — концентрация частиц в элементарном объеме с координатой x в момент времени t ; $E(xt)$ — напряженность поля в точке x в момент времени t .

Исходя из условий 1, 2, 4 и используя теорему Остроградского — Гаусса [187], получим напряженность электрического поля в точке x для момента времени $t=0$:

$$E(xt) = E_{\text{вн}} - N_0 qd + 2N_0 qx = E(x, 0), \quad (7)$$

а для момента времени $t \neq 0$

$$E(xt) = E(xa) - 2qn(xt). \quad (8)$$

На основании условия (6) и закона Ома для данного случая имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} n(xt) = \mu N(xt) [E(x, 0) - 2qn(x, t)]. \quad (9)$$

Однако для определения $N(xt)$ необходимо дополнительное условие, связывающее $n(xt)$ и $N(xt)$. Такое условие можно получить, рассмотрев изменение концентрации частиц с изменением их потока через некоторый элементарный объем.

Нетрудно установить, что для слоя толщиной Δx выполняется условие

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} \Delta x = - \left[\frac{\partial}{\partial t} n(x + \Delta x, t) - \frac{\partial}{\partial t} n(xt) \right], \quad (10)$$

т. е. скорость изменения концентраций пропорциональна разности потоков частиц.

Переходя к пределу при $\Delta x \rightarrow 0$ и $\Delta t \rightarrow 0$, имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} N(xt) = - \frac{\partial^2}{\partial t \partial x} n(xt). \quad (11)$$

Комбинируя (9) и (11), получим окончательное уравнение для определения $N(xt)$

$$\frac{\partial}{\partial t} N(xt) = - \frac{\partial}{\partial x} \{ \mu N(xt) [E(x, 0) - 2qn(xt)] \}. \quad (12)$$

Используя решения уравнений (12) и (9), можно было бы определить зависимость $N(xt)$ от $n(xt)$. Однако в аналитическом виде уравнение (12) неразрешимо, поэтому было найдено другое определение временной зависимости концентрации.

Каждая частица согласно условию (11) движется в постоянном во времени поле, т. е. с постоянной скоростью

$$v = \mu E(x_0, 0), \quad (13)$$

причем величина этого поля зависит только от координаты частицы в начальный момент времени x_0 .

В момент времени t в слое толщиной Δt окажутся только те частицы, которые успевают за время t дойти от своего начального положения до слоя Δx , т. е.

$$t = \frac{x + \Delta x - x_{0,2}}{\mu E(x_{0,2}, 0)} = \frac{x - x_0}{\mu E(x_{0,2}, 0)}. \quad (14)$$

Так как в начальный момент концентрация частиц постоянна, то

$$N(xt) = N_0 \frac{x - x_0}{\mu E(x, 0)t}. \quad (15)$$

Используя (8) и упрощая (14), получаем

$$E(x, 0)(x_{0,2} - x_{0,1}) = E(x_0, 0)\Delta x. \quad (16)$$

Комбинируя (13) и (15), находим

$$N(xt) = N_0 \frac{x - x_{0,1}}{\mu E(x, 0)t}. \quad (17)$$

Выразив из тех же уравнений $E(x, 0)$, получаем окончательное соотношение

$$N(xt) = N \frac{1}{2N_0 q \mu t + 1}. \quad (18)$$

На первый взгляд кажется странным, что полученное выражение не зависит от координат и величины действующего поля, однако оба фактора косвенно участвуют в выражении предельного значения времени, для которого уравнение (18) остается справедливым

$$t(x) = \frac{x}{\mu(E_{\text{вн}} - N_0 q d)}. \quad (19)$$

Кроме того, как нетрудно убедиться, уравнение (18) удовлетворяет допущению 3 и 5.

В уравнения (17) и (18) входят величины заряда и подвижности частиц, поэтому, зная изменение концентрации частиц под действием электрического поля и время его действия, можно найти искомые величины.

Изменение концентрации определяют фотометрическим методом. Для этого создана специальная установка, блок-схема которой изображена на рис. 6.

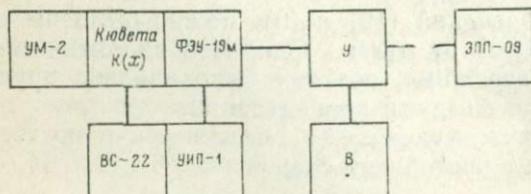


Рис. 6. Блок-схема установки для измерения концентрации фотометрическим методом

Установка состоит из универсального монохроматора УМ-2, кюветы с исследуемым веществом $K(x)$, представляющей плоский конденсатор; фотоэлектронного усилителя ФЭУ-19м, усилителя У, собранного по схеме потенциометра для одновременной регистрации светового потока и измерения времени ЭПП-09, блоков питания ВС-22, УИП-1 и выпрямителя В.

Исследуемое вещество — раствор асфальтенов в бензole с концентрацией порядка $(4 \div 5) \cdot 10^{-5}$ г/см³ — помещали в кювету, которую устанавливали в специальный кюветодержатель, перемещающийся с помощью микрометрического винта. К электродам кюветы подавали напряжение, создавшее напряженность электрического поля $E_0 = 3800$ В/см. Продолжительность действия электрического поля 4—5 ч.

Исследования проводили с асфальтенаами, выделенными из нефти Новохазинской и Арланской площадей Арланского месторождения.

Для обработки полученных результатов были построены график зависимости оптической плотности раствора асфальтенов в бензоле от концентрации раствора и градуировочная таблица для перехода от показаний потенциометра (температурная шкала) к величине оптической плотности, а уравнение (17) приведено к виду

$$q\mu = \frac{K [C_0 - C(xt) M]}{C_0 C(xt) t}, \quad (20)$$

где $K = \frac{100}{\rho N} = 1,9 \cdot 10^{-28}$, ρ — плотность бензола, равная 880 кг/м³;

M — молекулярная масса асфальтенов, определенная криоскопическим методом в нафталине [161]; μ — подвижность молекул асфальтенов, определяемая по формуле (17); C_0 , C — соответствующие концентрации (%), определенные по графику и градуировочной таблице.

Полученные данные сведены в табл. 9.

Таблица 9
Значение подвижности и заряда молекул асфальтенов Арланского месторождения

Площадь	Номер скважины	Молекулярная масса	Подвижность μ	$\Delta\mu$	Заряд q .		Δq
					кулон	электрон	
Арлан	429	2170	$5,6 \cdot 10^{-12}$	0,01	$77 \cdot 10^{-19}$	48	0,05
Ново-Хазино	3520	3070	$5,6 \cdot 10^{-12}$	0,01	$156 \cdot 10^{-19}$	98	0,05
То же	3542	2150	$5,6 \cdot 10^{-12}$	0,01	$152 \cdot 10^{-19}$	95	0,05
»	3237	2900	$5,6 \cdot 10^{-12}$	0,01	$109 \cdot 10^{-19}$	68	0,05

Из этих данных следует, что молекулы асфальтенов обладают подвижностью около $5,6 \cdot 10^{-12}$ м/с при градиенте потенциала 1 В/м.

Молекулы несут значительный электрический заряд ($156 \cdot 10^{-19}$; $77 \cdot 10^{-19}$ Кл).

На основании полученных данных следует предположить, что наличие заряда существенно влияет на процессы адсорбции асфальтенов.

Таким образом, поверхностная активность нефти зависит от поверхностной активности асфальтенов и не зависит от их количества. Асфальтены, полученные стандартным методом [161] и поэтому имеющие в своем составе другие соединения, обладают значительным электрическим зарядом. Необходимо изучить те составные части асфальтенов, которые могут проявлять поверхностную активность.

Металлопорфириновые комплексы нефти

Металлопорфириновые комплексы (МПК) в нефти были открыты Трайбсом в 1934 г. Им было также установлено, что (в исследованных нефтях) только светлые нефти с малым содержанием асфальтенов не содержат порфиринов. Наибольшее их содержание в вязких темных нефтях.

Исследования химической природы металлов, содержащихся в нефти [16], показали, что металлы в различных горючих ископаемых находятся в виде металлопорфириновых комплексов, которые являются биохимическими остатками хлорофилла и гемина.

Поверхностная активность порфиринов зависит от содержания в их молекулах карбонильных и карбоксильных групп, придающих молекуле четко выраженный полярный характер. Порфирины представляют собой систему из четырех пирроловых молекул, соединенных метиновыми мостиками. Эти мостики устанавливают сопряженные связи между пиррольными кольцами, наличие которых приводит к возрастанию ароматичности молекул. Обычно порфирины находятся в нефти в виде металлопорфириновых комплексов, главным образом с ванадием и никелем. Полагают, что молекула порфирина имеет плоскую структуру, однако иногда наблюдаются и отклонения пиррольных колец от плоскости, образованной углеводородами метиновых мостиков [16].

В порфириновой молекуле могут происходить разные модификации при замещении различными функциональными группами водородных атомов на углеродах метиновых мостиков и пиррольных колец. Это приводит к появлению в молекуле порфирина таких функциональных групп, как алкильные радикалы (метил, этил, пропил и т. д.), карбоксильная группа, винильные, фениловые или бензиловые группы, возможно образование пятого изоциклического кольца.

Идентификацию порфиринов можно проводить по спектрам поглощения света. Вследствие высокой сопряженности молекулы порфиринов обладают характерными интенсивными полосами поглощения. Спектр типичного порфирина представлен наиболее интенсивной полосой — так называемой полосой Сорэ (около

400 нм) и четырьмя менее интенсивными полосами в видимой области (рис. 7). Положение четырех длинноволновых полос зависит от вида замещений периферийных позиций. При образовании комплекса с металлом четыре полосы в видимой области заменяются двумя, положение которых определяется металлом. Так, для комплекса с никелем характерны полосы 395, 410, 552 нм, для комплекса с ванадием — 407, 530, 570 нм [158].

Ванадий в комплекс с порфирином обычно входит в форме ванадила [201], поэтому правильнее было бы назвать его ванадило-порфириновым комплексом.

Исследования [201] показали, что в нефти может содержаться до четырех типов соединений: летучие соединения ванадия в виде ванадила (металлопорфириновые комплексы); летучие соединения, не являющиеся ванадилом, нелетучие соединения ванадия, нелетучие соединения, не имеющие формы ванадила.

При определении содержания металлов в нефтях установлено, что наиболее часто в больших концентрациях встречаются ванадий, никель, железо. Ванадий и никель являются постоянными компонентами золы нефтей. Причем, в большинстве нефтей содержание ванадия выше содержания никеля; отношение их постоянно для целого ряда нефтей и битумов и зависит, в какой-то мере, от происхождения нефти. Например, для нефтей карбона и нижней перми отношение содержания ванадия к содержанию никеля меньше трех. Нефти верхнепермских отложений характеризуются отношением от 4 до 7. В большинстве случаев это отношение больше единицы [134].

Концентрация ванадия в золе нефтей колеблется в широких пределах: от 0,05% для нефтей Туркмении до 21,5% для нефтей Волго-Уральской нефтяной провинции [49, 134]. Нефти Северного Дагестана, Ферганской области относятся к малованадиевым нефтям. Содержание ванадия в нефтях Урало-Поволжья (расчет на нефть) изменяется в диапазоне $8,08 \cdot 10^{-4}$ — $1,12 \cdot 10^{-2}\%$.

Интересно отметить, что основная масса ванадия сконцентрирована в асфальтенах и смолах, растворимых в спирто-бензole, а никеля — в асфальтенах и петролейно-эфирных маслах. В исследованных нефтях ванадий и никель-порфириновые комплексы в большом количестве концентрируются в спиртобензольных смолах, затем в асфальтенах и в значительном количестве в петролейно-эфирных маслах.

В. И. Фоменко [185] считает, что тяжелые нефти более богаты порфиринами, чем легкие. Подтверждением служит работа

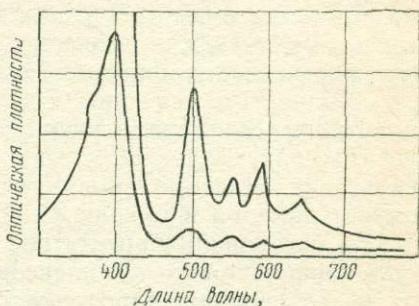


Рис. 7. Типичные спектры порфирина
(Длина волны в нм)

А. П. Виноградова [29], отмечающая параллельный рост ванадия и количества асфальтенов веществ. Л. А. Гуляева [41] на основании экспериментальных данных сообщает, что ванадий и никель в нефтях Урало-Поволжья связаны с асфальтосмолистой фракцией.

П. Я. Деменковой [49] установлено, что высоким содержанием ванадия отличаются высокоасфальтеновые и высокосернистые нефти девонских отложений. Причем, ванадий и никель практически полностью связаны с асфальтосмолистыми веществами. Концентрация ванадия и никеля в смолах на порядок ниже, чем в асфальтенах. Более 50% ванадия и никеля сосредоточено в асфальтенах. Низкомолекулярные смолы и масла практически не содержат ванадия и никеля. Е. А. Глебовская и М. В. Волькенштейн [38] установили присутствие в нефтяных битумах ванадий- и никель-порфириновых комплексов. Природный ванадиевый комплекс имеет сложное ядро, содержащее замещенные COOH-группы, сосредоточены в основном в асфальтосмолистой части. Анализ химических свойств никельного комплекса позволил авторам установить его нейтральный характер.

Исследованиями различных нефтей мира [16, 38, 49, 109, 134, 111, 202, 153] показано наличие в них металлопорфириновых комплексов, связанных в основном с асфальтосмолистой частью нефтей, хотя содержание порфиринов не всегда связывается с содержанием в нефтях смол и асфальтенов. Изучение распределения порфиринов по фракциям асфальтенов показало, что порфирины найдены только в легких фракциях [153].

В ранних работах [38, 149], посвященных изучению металло-порфириновых комплексов, допускается возможность адсорбции металлов и металлопорфириновых комплексов вместе с асфальтами и смолами на твердой поверхности минералов при перемещении нефти в пласте. Ассоциация порфиринов с асфальтами объясняется, по-видимому, существованием прочных связей между их молекулами. В работе [198] сделано предположение, что свободные связи в молекулах ванадий-порфириновых комплексов замещены радикалами асфальтеновых структур. В результате образуются высокомолекулярные соединения сложной структуры, которые имеют практически неизвлекаемый из-за образования сложных связей ванадий.

Исследования экстрактов из асфальта калифорнийской нефти, содержащих в основном никель-порфириновые комплексы, показали, что эти экстракты проявляют значительную поверхностную активность, зависящую от содержания порфиринов.

Такие факторы, как преимущественная ассоциация поверхностно-активных порфиринов с асфальтовыми компонентами нефти и большая роль асфальтенов в образовании граничных слоев нефти, свидетельствуют о том, что необходимо изучить роль металлопорфириновых комплексов в поверхностной активности нефти. Поэтому рассмотрим более детальные исследования свойств металло-порфириновых комплексов нефти [106, 108—111].

Поверхностная активность металлопорфириных комплексов

На основании изложенного можно считать установленным, с одной стороны, существование параллелизма между поверхностной активностью нефтей и содержанием в них асфальтенов и, с другой стороны, между тенденцией нефти к образованию границных слоев (пленок) и содержанием в ней металлопорфириных комплексов.

Анализ спектров поглощения экстрактов с порфириными из нефтей, ее асфальтенов, смол и масел (рис. 8) показал, что в исследованных нефтях¹ металлопорфириные комплексы ассоциируются с асфальтосмолистыми компонентами, в основном с асфальтенами [109]. Спектры поглощения всех исследованных нефтей имели интенсивные полосы поглощения 407 и 570 нм, которые соответствуют ванадиевому комплексу (рис. 9); никелевых или железных комплексов не наблюдалось.

Таким образом, можно предположить, что нефти угленосной свиты северо-запада Башкирской АССР и однотипных месторождений Удмуртской АССР, Пермской и Оренбургской областей характеризуются содержанием ванадий-порфириных комплексов, обладающих достаточно высокой поверхностной активностью.

При исследованиях использовалась двухступенчатая методика [158] извлечения порфиринов из нефти (этиловым спиртом, а затем ацетоном). Причем порфирины извлекали как из смол, так и из асфальтенов. На рис. 10 приведены изотермы поверхностного напряжения бензольных растворов порфиринов нефтей Ар-

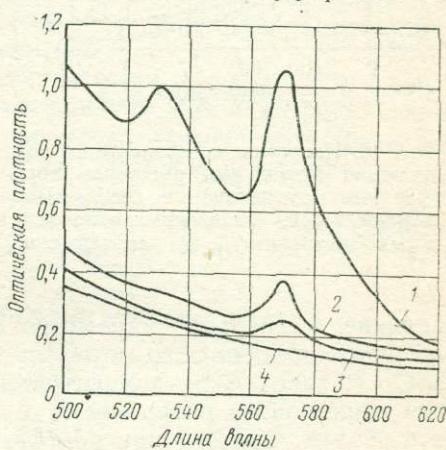


Рис. 8. Спектры поглощения порфиринов, выделенных из нефти скв. 383.
1 — асфальтены; 2 — нефть; 3 — смолы;
4 — масло
(Длина волны в нм)

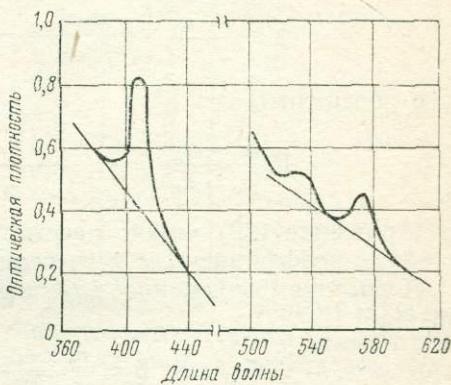


Рис. 9. Спектры поглощения порфиринов
(Длина волны в нм)

¹ Исследования проведены в основном с нефтями северо-запада Башкирии.

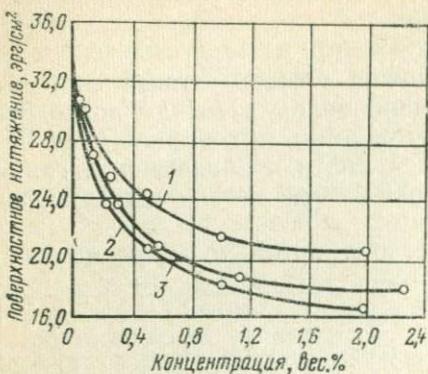


Рис 10. Изотермы поверхностного натяжения бензольных растворов порфиринов на границе с дистиллированной водой, выделенных однократными экстракциями из нефти скв.
1 — 383; 2 — 378; 3 — 2546

значение, к которому стремится σ при увеличении концентрации поверхно-активного вещества в растворе, отвечающее условию $C_n/C=1$, где C_n — концентрация раствора поверхно-активного вещества на поверхности; C — концентрация того же раствора в объеме. $C_n/C \rightarrow 1$ при $d\sigma/dC \rightarrow 0$ при увеличении C , σ_m — отождествляется с поверхностным натяжением растворенного вещества; k — поверхностная активность растворенного поверхно-активного вещества.

Из уравнения (21) следует, что

$$\ln \frac{\sigma - \sigma_m}{\sigma_0 - \sigma_m} = - \frac{kC}{\sigma_0 - \sigma_m}, \quad (22)$$

если обозначить

$$\ln \frac{\sigma - \sigma_m}{\sigma_0 - \sigma_m} = y; \quad - \frac{kC}{\sigma_0 - \sigma_m} = \beta; \quad C = x, \quad (23)$$

то выражение (22) можно рассматривать как линейное уравнение $y = \beta x$, с коэффициентом регрессии β .

Используя выражение для коэффициента линейной регрессии [145]

$$\beta = \frac{m \sum x_i y_i - \bar{x} \sum y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2},$$

можно найти поверхностную активность растворенного поверхно-активного вещества, которая согласно (23) будет равна

$$k = -\beta (\sigma_0 - \sigma_m). \quad (24)$$

ланского месторождения на границе с дистиллированной водой. Для всех полученных изотерм характерен выход на участок независимости σ от концентрации при 2%-ной концентрации бензольных растворов порфиринов.

Изотермы такого типа удовлетворительно описываются уравнением [99]:

$$\sigma = (\sigma_0 - \sigma_m) \exp \left(- \frac{kC}{\sigma_0 - \sigma_m} \right) + \sigma_m, \quad (21)$$

где: σ — поверхностное натяжение раствора поверхно-активного вещества; σ_0 — поверхностное натяжение растворителя; σ_m — предельное

Величины поверхностной активности K , рассчитанные по выражению (24), предельного поверхностного натяжения σ_m для порфиринов, выделенных однократными экстракциями из нефти Арланского месторождения, приведены ниже.

Номер скважины	378	383	2546
σ_m	17,9	20,1	16,0
K	43,4	20,7	46,3

Анализ изотерм поверхностного натяжения бензольных растворов порфиринов на границе с дистиллированной водой (см. рис. 10) и данные, приведенные выше, позволяют предполагать, что исследованные ванадий-порфириновые комплексы, извлеченные из нефтей, представляют собой смесь фракций, обладающих разной поверхностной активностью [108].

Для проверки этого предположения были поставлены нижеописанные опыты. В отличие от общепринятой методики [158] извлечения порфиринов из нефти — последовательной однократными экстракциями нефти спиртом и затем ацетоном — осуществлялись многократные экстракции: из асфальтенов — ацетоном, из нефти — этиловым спиртом и ацетоном, и из нефти — только ацетоном. Девять экстракций этиловым спиртом (табл. 10) показали,

Таблица 10
Характеристика последовательных экстрактов нефти
(скв. 2546)

Номер экстракта	Этиловый спирт		Ацетон	
	Количество экстракта, % к нефти	содержание порфиринов, мг/100 г нефти	Количество экстракта, % к нефти	содержание порфиринов, мг/100 г нефти
1	33,8	14,4	61,9	48,0
2	12,9	11,8	8,1	5,7
3	2,48	1,8	1,4	0,8
4	0,8	0,3	0,4	0,6
5	0,7	0,1	0,6	0,4
6	0,3	0,0	0,8	0,3
7	0,4	0,0	0,2	0,2
8	0,6	0,0	0,3	0,1
9	0,2	0,0	0,2	0,0
Всего	—	28,4	—	56,1

что основная масса порфиринов извлекается первыми тремя экстракциями (около 97% всего извлекаемых спиртом). Затем эту же пробу нефти экстрагировали ацетоном, в результате чего было еще извлечено порфиринов 25,7 мг/100 г нефти. Данные приведены ниже.

Номер экстракта	1	2	3	4
Количество экстракта, % к нефти	15,1	3,8	2,3	1,4
Содержание порфиринов, мг/100 г нефти	18,4	3,9	3,1	0,3

Полное содержание порфиринов в нефти скв. 2546, определенное многократными последовательными экстракциями этиловым спиртом и ацетоном, составляет 54 мг/100 г нефти.

Если пробу нефти экстрагировать сразу ацетоном (см. табл. 10), то первые две экстракции дают почти то же количество порфиринов (53,7 мг/100 г нефти), всего же многократной экстракцией спиртом, а затем ацетоном их выделено 56 мг/100 г нефти. Поэтому в дальнейшем при анализе содержания порфиринов в нефтях использовали не общепринятую методику, а двукратную экстракцию ацетоном с последующим отстаиванием экстракта в течение 12—18 ч, фильтрованием и спектрофотометрированием бензольного раствора высущенного остатка.

Учитывая, что экстракты из нефти кроме порфиринов содержат большое количество масел, для анализа использовали растворы в бензоле с одинаковой концентрацией в них порфиринов, соответствующей предельному значению. Для определения этой концентрации была снята изотерма поверхностного натяжения одного из экстрактов в зависимости от истинной концентрации порфиринов в бензоле.

Концентрация экстракта мас. %	0	0,2	1,0	2,0	5,0	15	100
Концентрация порфиринов, мг/100 г							
раствора	0	0,17	0,86	1,73	4,3	13	86,7

Поверхностное натяжение, эрг/см² 33 23,8 19,0 16,7 13,8 13,6 7,7

Как видно из этих данных, наибольшее уменьшение поверхностного натяжения соответствует области концентраций до 5%:

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{33 - 13,8}{5} = 3,8.$$

В области же концентраций от 5 до 100%

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{13,8 - 7,7}{95} = \frac{6,1}{95} = 0,06.$$

Поэтому сравнение σ для экстрактов проводили при концентрации 14 мг/100 г в области малого изменения поверхностного натяжения и примерно соответствующей σ_m . Поверхностное натяжение изоконцентрированных растворов не является постоянной величиной. Причиной этого может быть различие в поверхностной активности фракций порфиринов, извлекаемых последовательными экстракциями. До седьмого экстракта активность фракций повышается, а затем снижается.

Некоторое увеличение поверхностной активности с увеличением номера экстракта до 4 наблюдается и для спиртовых экстрактов ($C=14$ мг/100 г раствора)

	Сумма			
Номер экстракта	1	2	4	5—12
Поверхностное натяжение, эрг/см ²	22,4	21,7	17,3	20,6

Результаты многократной экстракции асфальтенов ацетоном при $C>14$ мг/100 г приведены ниже.

	1	2	3	4	5	6
Номер экстракта						
Содержание порфиринов, мг/100 г асфальтено- нов	88,0	22,0	13,0	4,7	1,8	0
Поверхностное натяжение, эрг/см ²	16,0	13,2	8,3	7,3	7,3	—

Эти данные показали, что первыми извлекаются менее активные фракции порфиринов, наиболее активные имеют поверхностное натяжение 7,3 эрг/см², сравнимое с поверхностным натяжением концентрированных растворов таких ПАВ, как ОП-4, ОП-10, катапин А, оксамид СТ-15, проксанолы и проксамины, используемые в нефтедобывающей промышленности. Эти порфирины прочно связаны с асфальтенами. Только в результате четырех экстракций можно извлечь их из асфальтенов.

Величина поверхностного натяжения суммы порфиринов стремится к предельному значению σ наиболее активных фракций 7—8 эрг/см². Поверхностная активность суммы порфиринов, определенная по уравнению (24), больше поверхностной активности порфиринов, полученных однократной экстракцией, а предельные значения σ соответственно меньше.

Номер скважины	378	383	2546
σ	16,0	11,2	8,0
K	43,8	44,6	40,2
Коэффициент корреляции	0,903	0,973	0,997

Следует отметить, что поверхностная активность суммы порфиринов превышает активность асфальтенов, лишенных только части своих порфиринов однократной экстракцией, более чем в 2 раза.

Таким образом, существующие методики количественного определения содержания порфиринов не позволяют определить достаточно полное содержание их в нефтях и асфальтенах и извлечь фракции порфиринов с наибольшей поверхностной активностью.

Поэтому для характеристики содержания порфиринов в нефтях необходимы по крайней мере две экстракции нефти ацетоном, а для характеристики поверхностно-активных свойств — многократные экстракции.

Влияние металлопорфириновых комплексов на поверхностную активность нефти

Результаты проведенных исследований показывают, что поверхностная активность нефти зависит от содержания в них металлопорфириновых комплексов (МПК) и их активности.

Для определения влияния металлопорфириновых комплексов на поверхностную активность нефти было измерено поверхностное натяжение нефти Арланского месторождения на границе с дистиллированной водой. В этих нефтях содержится асфальтенов от 2,1 до 9,7% и металлопорфириновых комплексов от 16,3 до 74,0 мг/100 г нефти (табл. 11).

Таблица 11

Характеристика исследованных нефей Арланского месторождения

Номер скважины	Содержание асфальтенов, %	Содержание МПК, мг/100 г нефти	Поверхностное натяжение нефти, эрг/см ²	Номер скважины	Содержание асфальтенов, %	Содержание МПК, мг/100 г нефти	Поверхностное натяжение нефти, эрг/см ²
117	2,1	16,3	31,2	1154	5,1	69,6	21,0
1489	2,8	40,9	22,1	622	5,4	69,6	20,1
255	3,9	57,7	21,1	420	5,4	74,0	19,8
219	4,4	65,1	20,7	2546	5,8	53,7	19,7
493	4,9	31,4	22,2	613	7,1	73,9	16,3
159	5,1	33,1	22,4	1191	9,7	63,4	21,2

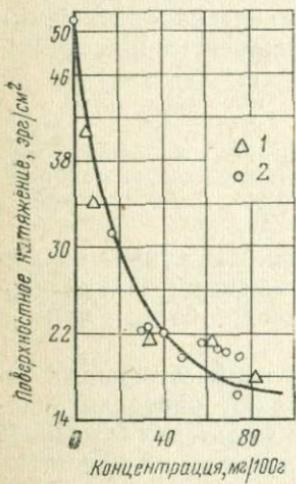


Рис. 11. Зависимость поверхностного натяжения нефти на границе с водой от содержания в них порфиринов
1 — экспериментальные точки, не использованные при выводе уравнения (25)
2 — точки расчета кривой

единений силикагелем, равное на границе с водой 51 эрг/см².

Справедливость уравнения (25) для зависимости поверхностного натяжения нефти на границе с дистиллированной водой от содержания в нефти металлопорфириновых комплексов доказывается удовлетворительным совпадением расчетной кривой и экспериментальных точек, не использованных при выводе уравнения.

Необходимо отметить, что эта зависимость имеет вид типичной изотермы раствора поверхности-активного вещества в углеводородах. Можно было предположить, что некоторые отклонения экспериментальных точек от расчетной кривой объясняются тем,

Математическая обработка экспериментальных данных показала, что поверхностная активность нефти и содержание металлопорфириновых комплексов взаимосвязаны (коэффициент корреляции равен 0,894). Коэффициент корреляции между поверхностной активностью нефти и содержанием в ней асфальтенов равен 0,583. Зависимость поверхностного натяжения нефти на границе с водой от содержания металлопорфириновых комплексов показана на рис. 11. Кривая построена по точкам, отмеченным кружочком, по уравнению (21):

$$\sigma = 36,4 \exp\left(-\frac{1,4}{36,4} C\right) + 14,6. \quad (25)$$

Поскольку все исследованные арланские нефти имеют достаточно высокое содержание порфиринов, в качестве σ_0 было выбрано поверхностное натяжение керосина, очищенного от полярных со-

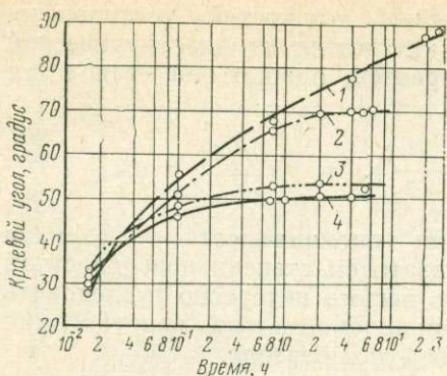


Рис. 12. Кинетика смачивания кварца бензольными растворами асфальтенов при содержании порфиринов, мг/100 г
1 — 85,7; 2 — 47,6; 3 — 42,8; 4 — 38,1

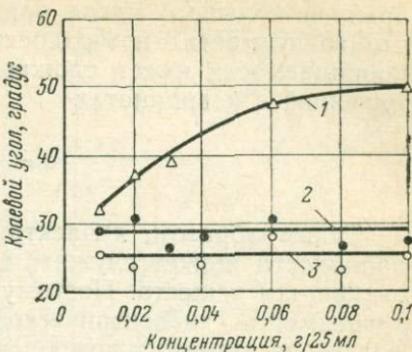


Рис. 13. Зависимость краевого угла избирательного смачивания поверхности кварца на границе с водой бензольными растворами асфальтенов от их концентрации.

1 — асфальтены скв. 384; 2 — асфальтены без порфиринов скв. 384; 3 — асфальтены без порфиринов скв. 2901

что металлопорфириновые комплексы, извлеченные из различных нефтей, обладают разной степенью активности.

Приведенные данные убеждают, что порфирины влияют на поверхностную активность нефтей, а металлопорфириновые комплексы, находящиеся в нефтях, являются смесью фракций различной поверхностной активности. В зависимости от преобладания той или иной фракции в этой смеси изменяется поверхностная активность нефти.

Исследование избирательного смачивания кварца изоконцентрированными растворами асфальтенов, имеющих различное содержание металлопорфириновых комплексов, указывает на происходящую со временем инверсию смачивания, наибольшее гидрофобизирующее действие на поверхность кварца, смоченного водой, оказывают растворы асфальтенов с большим содержанием металлопорфириновых комплексов (рис. 12), тогда как для асфальтенов, лишенных их, краевой угол избирательного смачивания практически постоянный, не зависящий от концентрации асфальтенов в бензole (рис. 13).

Диэлектрические свойства активных компонентов нефти

В работах С. Р. Сергиенко с сотрудниками [71, 73, 169, 170, 173] указывается, что увеличение поверхностной активности сопровождается возрастанием содержания во фракциях гетероатомов и соответствующим повышением полярности. Фракции, характеризующиеся большой поверхностной активностью, имеют и большую диэлектрическую проницаемость. В работе [1] на основе

анализа большого числа органических жидкостей установлено, что зависимость поверхностного натяжения от диэлектрической проницаемости имеет сложный характер, однако она становится линейной в координатах

$$\sigma = f \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right).$$

Таким образом, диэлектрическая проницаемость как мера полярности может служить и показателем степени поверхностной активности веществ. Поэтому было весьма интересно исследовать зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации растворов активных компонентов нефти в бензole.

Определение диэлектрической проницаемости проводили в растворах криоскопического бензола. Непосредственно измеряемой величиной была емкость конденсатора, наполненного криоскопическим бензолом — C_0 и наполненного раствором асфальтенов в криоскопическом бензоле — C . Диэлектрическую проницаемость рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 C}{C_0},$$

где $\varepsilon_0 = 2,27$ — диэлектрическая проницаемость криоскопического бензола при 25°C [81].

Емкость конденсатора, заполненного жидкостью, измеряли автоматическим мостом переменного тока Р-589. Во всех случаях наблюдали следующее распределение диэлектрических проницаемостей (по убыванию): раствор металлопорфириновых комплексов, извлеченных из асфальтенов; раствор асфальтенов; раствор асфальтенов, лишенных порфиринов. Сравнение величины $\Delta\varepsilon/C$ асфальтенов (рис. 14) с этой же величиной самых полярных фракций смол, изученных автором [169], показывает, что полярность асфальтенов гораздо выше. Этим можно объяснить высокую межфазную активность асфальтенов.

Анализ зависимости диэлектрической проницаемости асфальтенов и ассоциированных с ними порфиринов нефти скв. 2546 Арланского месторождения показывает, что диэлектрическая проницаемость бензольных растворов порфиринов значительно выше, чем растворов асфальтенов (рис. 15). Определение концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости бензольных растворов нефтей, отобранных из различных скважин Арланского месторождения, показало (см. рис. 15), что полярность порфиринов высока во всех исследованных случаях и, судя по литературным данным, является самой высокой. Полярность порфиринов, извлеченных из разных нефтей, различна. Это вновь является подтверждением высказанного ранее положения, что находящиеся в нефтях металлопорфириновые комплексы следует рассматривать как сумму фракций разной степени полярности.

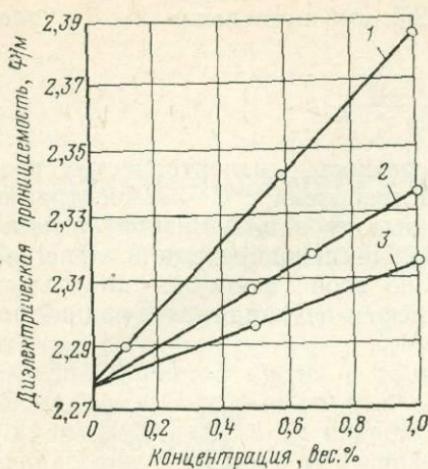


Рис. 14. Зависимость диэлектрической проницаемости компонентов нефти скв. 2546 от их концентрации в бензоле.

1 — порфирины из асфальтенов; 2 — асфальтены с порфиринаами; 3 — асфальтены без порфиринаов

Рис. 15. Зависимость диэлектрической проницаемости бензольных растворов порфиринов, выделенных из нефтей Арланского месторождения, отобранных из скважин.

1 — 350; 2 — 2066; 3 — 1213; 4 — 117; 5 — 2546

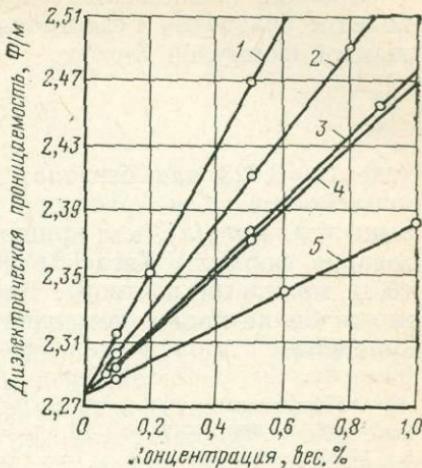
Были определены также дипольные моменты асфальтенов и порфиринов, являющиеся мерой полярности молекул.

Определение дипольного момента проводили, измеряя диэлектрическую проницаемость разбавленных растворов веществ методом разбавленных растворов Дебая [126]. Этот метод основан на допущении, что в предельно разбавленных растворах молекулы полярного вещества должны свободно ориентироваться. Дипольный момент рассчитывали по формуле

$$\mu = 0,01283 \sqrt{(P_{2\infty} - R_d) T}, \quad (26)$$

где $P_{2\infty}$ — молекулярная поляризация растворенного вещества при бесконечном разбавлении раствора; R_d — молекулярная рефракция (для желтой линии натрия); T — температура, К.

Для определения $P_{2\infty}$ необходимо измерить диэлектрическую проницаемость и плотность 4—6 разбавленных растворов при одной температуре и провести трудоемкие расчеты величины поляризации, затем ее экстраполировать к нулевой концентрации. Экстраполяция не является точной вследствие криволинейности зависимости. Для определения R_d необходимо измерение показателя преломления и плотности. Учитывая трудоемкость и возможную неточность определения, было сделано много попыток упрощения вычислений и уменьшения числа экспериментально определяемых величин [126].



Сравнив определения, сделанные этим методом, и затем используя уравнения Гедестранда [126] для вычисления $P_{2\infty}$, с упрощенной формулой Хигаси:

$$\mu = B \sqrt{\frac{\Delta\epsilon}{C}},$$

(где $B=0,823$ для бензола; $\Delta\epsilon$ — разность диэлектрических проницаемостей для раствора и растворителя; C — концентрация вещества, моль/л), мы пришли к выводу о возможности использования формулы Хигаси для небольших концентраций вещества (0,01 молярный раствор). Расчет по этой формуле дипольных моментов активных компонентов нефти (D) дал следующие результаты:

Порфирины:			
из нефти скв.	1213	2,32	
	350	2,35	
	2546	2,53	
из асфальтенов нефти из скв.	117	2,41	
	2546	1,89	
Асфальтены нефти из скв.	2546	1,63	

Как видно, дипольные моменты у большинства исследованных объектов больше $2D$, причем для порфиринов, извлеченных из асфальтенов, они больше, чем для извлеченных из нефтей (для одной и той же исходной нефти). Этого, по сути дела, и следовало ожидать, так как было показано, что порфирины, ассоциированные с асфальтенами, обладают более высокой полярностью, чем порфирины, ассоциированные со смолами.

Анализ экспериментальных данных и полученных по другим нефтям однозначно указывает на то, что наибольшими диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом обладают металлопорфириновые комплексы.

Суммируя результаты исследований, следует считать, что наибольшей поверхностной активностью из всех компонентов нефти обладают металлопорфириновые комплексы, которые в основном и определяют величину поверхностной активности нефтей.

Глава II

АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА НЕФТЬ — ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ

Явления, обусловливаемые молекулярным взаимодействием, играют большую роль в условиях нефтяного пласта, высокодисперсной пористой среды с развитой поверхностью, заполненной жидкостями, которые содержат поверхностно-активные вещества. Однако механизм этих явлений не познан настолько, чтобы при разработке нефтяных месторождений их можно было учитывать количественно. Использование изученных закономерностей в технологических процессах возможно лишь тогда, когда они описаны математически, с учетом основных факторов, определяющих эти закономерности. Решить такую задачу для нефтяного пласта трудно, так как геолого-физические и минералогические характеристики пласта и свойства жидкостей и газов, насыщающих его, не постоянны. Как результат молекулярно-поверхностных эффектов на границе раздела фаз в нефтяном пласте наибольшее значение имеет процесс адсорбции активных компонентов нефти на поверхности породообразующих минералов. С этим процессом прежде всего связана гидрофобизация поверхности, а следовательно, и уменьшение нефтеотдачи пласта. Образование адсорбционного слоя ведет к построению на его основе граничного слоя нефти, вязкость которого на порядок выше вязкости нефти в объеме, а толщина в ряде случаев соизмерима с радиусом поровых каналов. В связи с этим уменьшается проницаемость и увеличиваются макро- и макронеоднородности коллектора.

Поясним это положение примером. Допустим, что на некотором участке пласт представлен двумя сообщающимися пропластками, средний радиус пор первого пропластка $r_1 = 5$ мкм, а второго $r_2 = 10$ мкм, следовательно $r_2 : r_1 = 10 : 5 = 2$.

Предположим, что нефть, насыщающая эти пропластки на границе с породообразующими минералами, смачивает их и образует граничные слои в 1, 1,5 и 2 мкм.

Тогда в первом случае

$$(r_2 - 1):(r_1 - 1) = 9:4 = 2,25,$$

во втором

$$(r_2 - 1,5):(r_1 - 1,5) = 8,5:3,5 \approx 2,45$$

и в третьем

$$(r_2 - 2):(r_1 - 2) = 8:3 \approx 2,67.$$

Очевидно, что в этих случаях уменьшается проницаемость за счет уменьшения эффективного радиуса пор, а следовательно, снижаются как текущая, так и конечная нефтеотдача всего рассматриваемого участка пласта.

Адсорбция. Природа адсорбционных сил

Процесс адсорбции может проходить как в статических, так и в динамических условиях.

Адсорбцию на поверхностях твердых тел обычно классифицируют по характеру сил, связывающих адсорбируемые молекулы с поверхностными атомами твердого тела. Существуют два вида адсорбции: физическая и химическая (хемосорбция).

При физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность и удерживаются на поверхности адсорбента ван-дер-ваальсовыми силами. Попадая на поверхность адсорбента, молекула адсорбата удерживается силовым полем поверхности в течение некоторого времени, а затем десорбируется. В начальный период скорость адсорбции намного превышает скорость десорбции, но постепенно эта разница уменьшается, скорости выравниваются, т. е. наступает адсорбционное равновесие, и молекулы адсорбата образуют на поверхности адсорбента адсорбционный слой. При этом свободная энергия поверхности (ΔF) уменьшается. Адсорбированные молекулы имеют две степени свободы, т. е. могут перемещаться вдоль поверхности адсорбента. До адсорбции эти же молекулы имели три степени свободы.

При хемосорбции молекулы адсорбата образуют поверхностное химическое соединение с адсорбентом и связь осуществляется ковалентными силами.

В реальных условиях происходит смешанная адсорбция.

При потере молекулами в процессе адсорбции свободы перемещения уменьшаются энтропия ΔS и энталпия ΔH , отрицательное значение которой подтверждается уравнением $\Delta H = \Delta F + T\Delta S$, так как ΔF и ΔS отрицательны. Таким образом, все адсорбционные процессы экзотермические.

Уменьшение энталпии называется теплотой адсорбции. Теплота физической адсорбции соизмерима с теплотой конденсации и составляет для простых молекул 1—5 и для больших молекул 10—20 ккал/моль [69]. Термодинамика хемосорбции составляет 10—100 ккал/моль.

Физическая адсорбция и хемосорбция различаются прочностью связи между адсорбируемым веществом и адсорбентом, обратимостью физической и необратимостью химической адсорбции. Неспецифичность физической адсорбции обусловлена тем, что при достаточно низких температурах любые газы адсорбируются на любых поверхностях. Хемосорбция же наблюдается только при химическом родстве адсорбента и адсорбата. Физическая адсорбция происходит почти мгновенно, как только молекулы адсорбата приближаются к поверхности адсорбента, если она не осложнена побочными процессами (медленной диффузией ад-

направлению, возникающими вследствие движения электронов в атомах, независимо от наличия у них постоянного дипольного момента. Дисперсионные силы в квантовой механике рассчитывают по теории возмущений. По Ф. Лондону, природа этих сил та же, что и природа энергии ионизации, которая, как известно, пропорциональна квадрату поляризуемости α^2 . При этом рассматривают вместо реальных молекул два квазиупругих осциллятора — диполя. Для энергии дисперсионного взаимодействия получено приближенное выражение [65]

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2r^6} \frac{\alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2}{I_1 + I_2},$$

где α_1 и α_2 — поляризуемости молекул адсорбента и адсорбата; I_1 и I_2 — их энергия ионизации; r — расстояние между молекулами.

Таким образом, дисперсионное взаимодействие обусловлено возбужденным состоянием молекул: при виртуальных переходах возникают ненулевые переходные дипольные моменты. При взаимодействии двух сближающихся молекул уменьшается полная энергия этой системы, т. е. дисперсионные силы являются силами притяжения.

Эти три составляющие силы притяжения по-разному влияют на полную энергию притяжения. Наименьшее значение имеет индукционное взаимодействие. Ориентационное и дисперсионное взаимодействия зависят от природы молекул: чем полярнее молекула, тем больше ориентационное взаимодействие (табл. 12).

Таблица 12

Величины $U_{\text{оп}}$, $U_{\text{инд}}$ и $U_{\text{дисп}}$, эрг/см⁶, между одинаковыми молекулами

Молекулы	$U_{\text{оп}} \cdot r^6 \times 10^{-60}$	$U_{\text{инд}} \cdot r^6 \times 10^{-60}$	$U_{\text{дисп}} \cdot r^6 \times 10^{-60}$
Со	0,0034	0,057	67,5
HI	0,35	1,68	388
HBr	6,20	4,05	176
HCl	18,60	5,4	105
NH ₃	84,00	10,00	93
H ₂ O	190,00	10,00	74,7

Дисперсионные силы аддитивны. Это объясняется тем, что на больших расстояниях между молекулами валентные силы, вычисленные из первого приближения теории возмущений, очень малы. При втором приближении определяется деформация электронных оболочек атома, так как энергия валентных связей убывает с

ростом r пропорционально $e^{-\frac{2r}{a}}$ (a — радиус первой орбиты Бора), тогда как поправки к энергии взаимодействия во втором приближении убывают как $1/r^6$. При больших расстояниях r меж-

ду молекулами второе приближение становится больше первого.

Электрическая компонента адсорбции имеет наибольшую величину на пиках, углах, ребрах поверхности адсорбента; дисперсионная же компонента максимальна в щелях, порах.

Строгий теоретический расчет адсорбционного потенциала проведен лишь для простых систем, например, адсорбции аргона кубической решеткой. Для сложных систем такой расчет весьма трудоемок.

Методика исследования адсорбции асфальтенов нефти твердой фазой

Анализ литературных данных и результатов экспериментальных исследований автора показывает, что наибольшую поверхностную активность имеют металлопорфириновые комплексы, которые в основном ассоциированы с асфальтосмолистыми компонентами нефти и в значительно большей степени с асфальтенами, чем со смолами. Адсорбция металлопорфириновых комплексов в чистом виде (в отрыве от адсорбции асфальтосмолистых компонентов) не отражает тех процессов, которые происходят при контакте твердой фазы с нефтью. Поэтому было целесообразно исследовать адсорбцию асфальтенов как основных накопителей металлопорфириновых комплексов, а затем выявить влияние металлопорфириновых комплексов на эту адсорбцию.

Для оценки величины адсорбции асфальтенов можно использовать различные методики.

1. По изменению величины поверхностного натяжения на границе раздела дистиллированная вода — жидкость, содержащая асфальтены [77]. Однако поверхностное натяжение при изменении концентрации асфальтенов заметно меняется лишь в области малых концентраций (рис. 16). Поэтому этот метод не может быть использован для определения адсорбции асфальтенов из нефти, тем более что величина адсорбции невелика.

2. По снижению концентрации асфальтенов после контакта жидкости, содержащей асфальтены, с адсорбентом, определяемой осаждением асфальтенов до и после ее контакта с адсорбентом [97, 98]. Погрешность этого метода соизмерима с величиной адсорбции асфальтенов.

3. По уменьшению концентрации асфальтенов, определяемой изменением коэффициентов светопоглощения жидкости, содержащей асфальтены, до и после контакта с адсорбентом [96, 66, 3]. Этот метод включает следующие операции: а) предварительное построение калибровочной кривой зависимости оптической плотности бензольных растворов асфальтенов от их концентрации в нефти; б) контакт адсорбента с нефтью; в) декантация нефти керосином; г) смыв адсорбционной пленки спиртобензольной смесью; д) определение количества адсорбированных асфальтенов по построенной калибровочной кривой. При этом авторы считают,

что калибровочная кривая для данного месторождения универсальна.

Поскольку чувствительность первых двух методов слишком мала для решения поставленной задачи, детальному изучению был подвергнут третий метод.

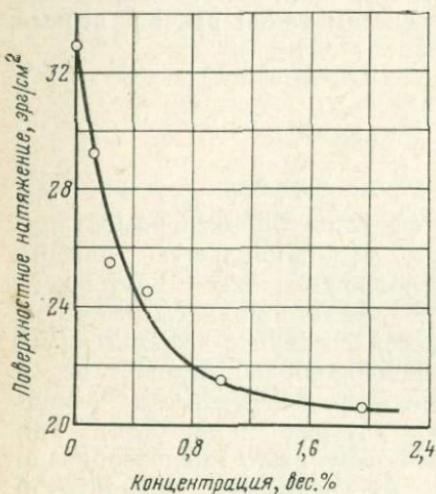


Рис. 16. Изотерма поверхностного натяжения растворов асфальтенов в бензоле на границе с дистиллированной водой

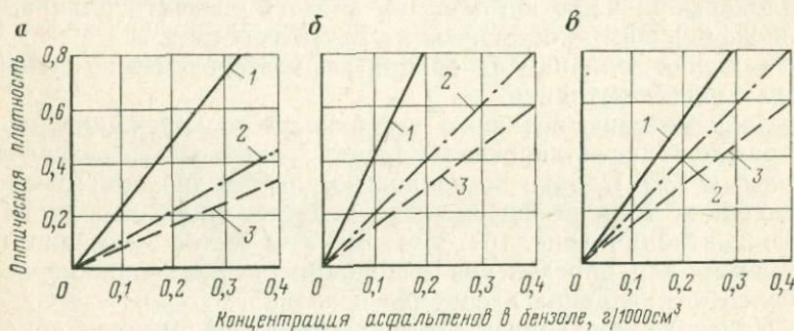


Рис. 17. Оптическая плотность бензольных растворов асфальтенов из нефтей скважин 117 (а), 384 (б), 397 (в)

1 — осажденных из нефти; 2 — адсорбционного слоя (декантатор—керосин); 3 — адсорбционного слоя (декантатор—вазелиновое масло)

Предположение о постоянстве оптической плотности асфальтенов нефтей одного и того же месторождения несправедливо для разных месторождений (табл. 13). Следующее допущение методики таково: коэффициент светопоглощения асфальтенов, находящихся в адсорбционном слое, равен коэффициенту светопоглощения асфальтенов, осажденных из исследуемой нефти. Однако проведенные нами опыты (рис. 17) показали, что у асфальтенов адсорбционного слоя оптическая плотность меньше, чем у бензольных растворов асфальтенов, осажденных из нефти. Отметим, что это положение остается неизменным при использовании в качестве декантирующей жидкости как керосина, так и очищенного вазелинового масла. Из приведенных данных следует, что определение

Характеристика исследуемых нефтей

Месторождения, площадь	Номер скважины	$K_{\text{сп}}$ нефти	Содержание асфальтенов, %	$K_{\text{сп}}$ асфальтенов	Молекулярная масса асфальтенов
Арлан, Арланская площадь	20	1180	9,5	10800	2770
	493	892	9,8	13600	2900
	1489	711	2,8	10130	1420
	1674	625	2,7	12200	1142
	882	594	2,4	11490	960
	117	536	2,1	10400	840
	2546	865	5,8	8880	1040
	3826	795	3,7	13055	1224
Арлан, Новохазинская площадь	4551	726	2,1	12250	1440
	3589	685	2,8	12000	1166
	4550	683	2,7	12000	1800
	378	227	3,9	12460	2160
Манчарово, Яркеевская площадь	384	726	3,7	9100	1010
	383	643	2,8	13000	2330
	397	636	2,6	11920	1400
Манчарово, Юсуповская площадь	429	629	3,7	8430	1003

величины адсорбции по калибровочной кривой, построенной для бензольных растворов асфальтенов, осажденных из нефти, приведет к получению величины адсорбции в 2—3 раза меньше действительной. Это объясняется тем, что асфальтены являются смесью соединений, имеющих разную поверхностную активность из-за разного количества ассоциированных с ними металлопорфириновых комплексов. Наибольшее количество металлопорфириновых комплексов накапливается в светлых асфальтенах, следовательно, у них большая поверхностная активность, и потому они преобладают в адсорбционном слое.

К недостаткам этой методики следует отнести и использование керосина в качестве декантирующей жидкости, которая должна обладать не только постоянством свойств, но и отвечать следующим требованиям:

1) не осаждать асфальтены из нефти; 2) не растворять адсорбированные асфальтены.

Исходя из этих требований, нами было предложено в качестве декантирующей жидкости использовать очищенное медицинское вазелиновое масло. Соответствие поставленным условиям было проверено для этих двух жидкостей (керосин и вазелиновое масло).

Проведенные исследования [107, 110, 121] показали, что способность керосина осаждать асфальтены проявлялась для всех исследованных башкирских нефтей (табл. 14). Диапазон полученных значений крайне велик; от 6,2 до 98,5%. Осаждающая способность вазелинового масла значительно меньше и в основном для всех исследованных нефтей не превышала 2% общего количества

Таблица 14

Выделение асфальтенов из нефтей различными осадителями

Номер скважины	Содержание асфальтенов в нефти, %	Содержание асфальтенов, %, осажденных		$\frac{C_1}{C_0}$, %	$\frac{C_2}{C_0}$, %
		керосином C_1	вазелиновым маслом C_2		
20	9,5	4,72	0,02	49,6	0,4
493	3,8	3,08	0,04	81,0	1,05
1489	2,8	0,17	0,05	6,2	1,8
1674	2,7	0,24	0,14	8,2	15,2
882	2,4	0,48	0,10	20,0	4,2
117	2,1	0,67	0,40	31,9	19,0
3826	3,7	1,53	0,51	41,4	13,8
4551	2,1	2,07	0,00	98,5	0,0
3589	2,8	0,46	0,00	16,2	0,0
4550	2,7	1,39	0,31	51,5	11,5
378	3,9	0,77	0,01	19,7	0,2
384	3,7	2,20	0,04	59,5	1,08
383	2,8	0,25	0,23	8,9	8,3
397	2,6	0,29	0,19	11,1	7,3

асфальтенов в нефти. Но иногда эта величина превышала 10%, а в одном случае даже достигла 19%. Таким образом, хотя по сравнению с керосином вазелиновое масло и имеет несомненные преимущества, все же иногда его применение может внести определенную погрешность. Вторым требованием к декантирующей жидкости является нерастворимость в ней адсорбированных асфальтенов. Этому требованию керосин не отвечает, так как растворимость асфальтенов в нем иногда достигает 40% (см. табл. 14), а в вазелиновом масле растворимость равна нулю для всех исследованных нами случаев (испытанию было подвергнуто более сорока проб асфальтенов).

Таким образом, использование керосина в качестве декантирующей жидкости приводит к несопоставимым результатам. При использовании вазелинового масла величина погрешности обычно невелика. Недостатком вазелинового масла как декантирующей жидкости является его высокая вязкость — около 140 сП при 20° С, такая вязкость способствует уносу частичек адсорбента в процессе декантации, который становится очень длительным. Поэтому была разработана методика, позволяющая резко ускорить этот процесс. Сущность этой методики заключается в следующем: навеску адсорбента 1 помещают в патрон 2 (рис. 18) из металлической сетки с диаметром ячеек, меньшим диаметра минимальных зерен адсорбента. Патрон с навеской адсорбента опускают в нефть. По истечении времени, необходимого для достижения предельной адсорбции, патрон 2 переносят в металлический патрон 3 с перфорированным дном, а последний в пробирку 4 центрифуги. Декантацию считают завершенной при достижении равенства оп-

Рис. 18. Схема сборки пробирки центрифуги и патрона с адсорбентом

тической плотности вазелинового масла, которым промывали навеску адсорбента от нефти и неиспользованного масла. Опыт показал, что применение центрифуги позволяет процесс декантации закончить за один час. Этот результат оказался принципиально важным.

Известно [161], что для осаждения асфальтенов из нефти на веску нефти заливают сорокакратным объемом жидкости осадителя и раствор оставляют на 24 ч. По этой же методике проверяли осаждающие способности керосина и вазелинового масла. Однако при использовании центрифуги время контакта жидкости декантатора с пленкой нефти на адсорбенте резко сокращается и можно было предположить, что за указанное время осаждение асфальтенов либо не произойдет, либо будет незначительным. Проверка показала, что в течение первых трех часов осаждающая способность вазелинового масла почти для всех испытанных проб нефтей оказалась равной или близкой к нулю, для керосина же она хоть и была значительно меньше данных, приведенных в табл. 14, но все же достигла в ряде случаев 10% и более.

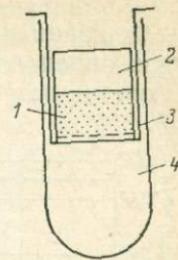
Исходя из этого в дальнейшем во всех опытах была принята следующая общая методика.

Адсорбент с известной удельной поверхностью помещают в нефть на срок, достаточный для завершения адсорбционных процессов. Нефть декантируют вазелиновым маслом с помощью центрифуги, после чего патрон с адсорбентом переносят в аппарат Сокслета, где адсорбент очищают от декантатора экстракцией *n*-гексаном. Затем адсорбционный слой смывают спиртобензольной смесью и отгоняют ее в токе азота. Поскольку возможен захват смол асфальтенами адсорбционного слоя из остатка раствора (после отгонки спиртобензола), асфальтены переосаждают *n*-гексаном. Осажденные асфальтены отфильтровывают, промывают *n*-гексаном, сушат в вакууме при температуре не выше 50°С и взвешивают, а затем рассчитывают величину адсорбции в мг на 1 г массы или 1 см² поверхности адсорбента.

В разработанной методике необходимо было выбрать оптимальное отношение объема нефти к массе адсорбента и оптимальное время контакта нефти с адсорбентом.

Выбор оптимального отношения объема нефти к массе адсорбента

По литературным данным [96], равновесная адсорбция достигает предельного значения примерно через 48 ч; эти данные были приняты за исходные. Исследовали нефти Арланского месторождения скв. 20 (асфальтенов — 9,5%; $K_{сп.а} = 10800$) и скв. 848



(асфальтенов — 3,3%, $K_{сп.а} = 8880$), в качестве адсорбента использовали кварцевый песок с удельной поверхностью 700 см²/1 г, которую определяли методом БЭТ [25].

Анализ результатов проведенных опытов (рис. 19) показал, что

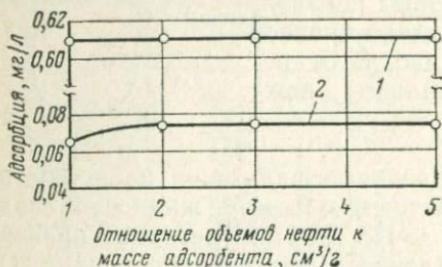


Рис. 19. Зависимость адсорбции асфальтенов от отношения объема нефти к количеству адсорбента (кварцевый песок, фракция 0,12—0,15 мм).

1 — скв. 20; 2 — скв. 848

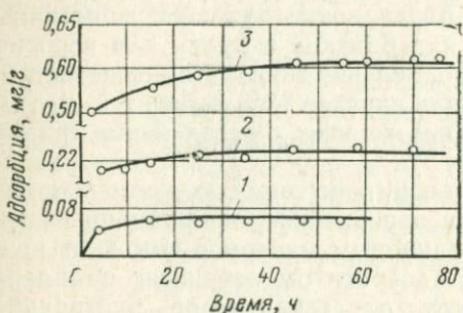


Рис. 20. Зависимость адсорбции асфальтенов от времени контакта нефти с адсорбентом

1 — скв. 380; 2 — скв. 42; 3 — скв. 20

в нефтях с повышенным содержанием асфальтенов с высоким $K_{сп.а}$ равновесная адсорбция достигает предельного значения при отношении объема нефти (см³) к массе адсорбента (г), равном 1. В нефтях же с малым содержанием асфальтенов и с меньшим значением $K_{сп.а}$ можно считать, что равновесная адсорбция достигает предельного значения при отношении объема нефти к массе адсорбента, равном 2. Однако, учитывая, что можно исследовать нефти с еще меньшим содержанием асфальтенов и значениями $K_{сп.а}$, для большей надежности полученных результатов оптимальные отношения объема нефти к массе адсорбента в проведенных опытах было принято равным 3.

Определение оптимального времени контакта адсорбента с нефтью

С целью установления необходимого времени контакта адсорбента с нефтью для достижения предельного значения равновесной адсорбции были проведены эксперименты с нефтями Арланского месторождения следующей характеристики.

Номер скважины	20	42	380
Содержание асфальтенов, %	9,5	5,5	3,5
$K_{сп.а}$	10800	9460	8030

Опыты вели как при атмосферном давлении, так и при давлении 100 кгс/см².

Анализ полученных результатов (рис. 20) показывает, что в основном предельное значение равновесной адсорбции наступает по истечении примерно 50 ч, иногда несколько больше, но не превышало 60 ч. Поэтому, учитывая полученные результаты и удобство выдержки адсорбента в контакте с нефтью во времени, кратном 24 ч, во всех описываемых опытах время контакта адсорбента с нефтью принимали равным 72 ч.

Последовательность проведения экспериментов при адсорбции асфальтенов из нефти

На основании проведенных исследований была разработана методика проведения опытов при изучении адсорбции асфальтенов из нефти.

1. Подготавливают адсорбент узкой фракции. Рассеивание фракций ведут мокрым способом.

2. Навеску адсорбента помещают в капсулу из сетки и определяют массы капсулы без навески и с навеской. Затем капсулу с навеской адсорбента помещают в нефть на 72 ч. Отношение объема нефти к массе адсорбента не менее 1 : 3.

3. По истечении 72 ч капсулу с адсорбентом извлекают из нефти и вставляют в специальный патрон, а его — в пробирку центрифуги и производят центрифугирование. По истечении 5—8 мин центрифугу выключают и патрон продувают азотом, заливают медицинским вазелиновым маслом и вновь подвергают центрифугированию. Эту операцию (декантацию нефти) ведут до оптической прозрачности вазелинового масла.

4. По окончании процесса декантации нефти адсорбционный слой смывают спиртобензольной смесью. Спиртобензольный раствор адсорбционного слоя упаривают в токе азота. Из остатка раствора осаждаются асфальтены *n*-гексаном. По истечении 24 ч смесь отфильтровывают, осадок на фильтре промывают *n*-гексаном и высушивают под вакуумом до постоянной массы.

5. По данным массы асфальтенов (мг) и величины поверхности адсорбента (см^2) рассчитывают количество адсорбционных асфальтенов ($\text{мг}/\text{см}^2$).

Исследование адсорбции асфальтенов из нефти в статических условиях

Для выяснения особенностей адсорбционных процессов, сопровождающих фильтрацию нефти в пласте, представляет интерес исследования влияния на адсорбцию асфальтенов таких факторов, как общее давление, газонасыщенность нефти, концентрация в нефти тех или иных углеводородов.

В подавляющем большинстве проведенных опытов в качестве адсорбента использовали кварцевый песок фракции 0,12—0,15 мм с удельной поверхностью 700 $\text{см}^2/\text{г}$. (Приводимые величины ад-

сорбции во всех случаях являются средними не менее чем из восьми опытов.) Их проводили при постоянной температуре, соответствующей температуре того пласта, нефть которого исследовали.

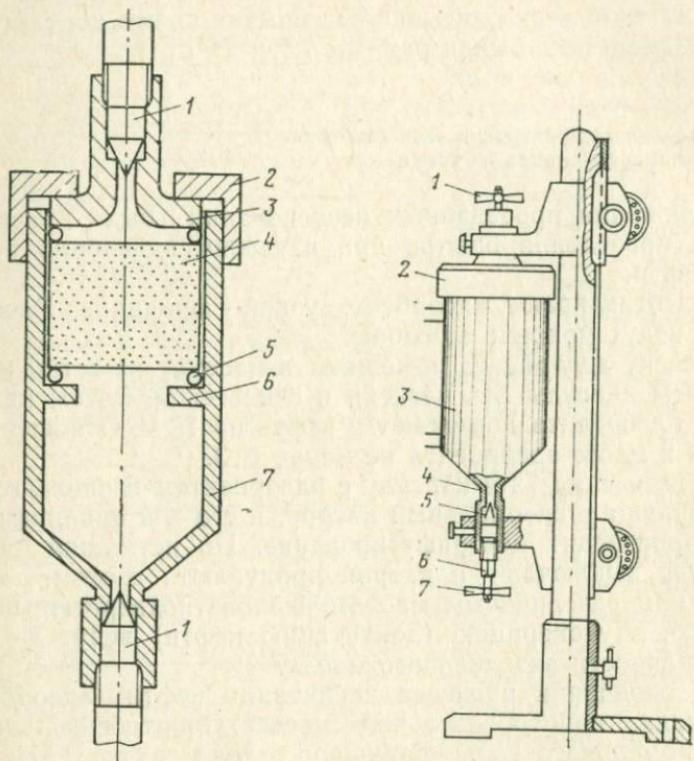


Рис. 21. Камера высокого давления с адсорбентом для определения адсорбции асфальтенов под давлением

Рис. 22. Стойка-держатель камеры высокого давления
1, 7 — вентили управления запорными иглами; 2 — накидная гайка камеры высокого давления; 3 — камера; 4 — шейка камеры; 5 — запорная игла; 6 — ключ к гайке запорной иглы

Экспериментальная аппаратура

Разработанная экспериментальная аппаратура позволяет проводить исследования при давлениях до 150 кгс/см² и температуре до 80°С. Конструкция установки позволяет полностью исключить контакт нефти с воздухом. Основным узлом установки является камера (рис. 21), снабженная с одной стороны игольчатым вентилем 1, а с другой — крышкой 3 с накидной гайкой 2. Крышка 3 также снабжена игольчатым вентилем 1. Внутрь корпуса 7 впрессовано упорное кольцо 6. Камеру собирают следующим образом. В промытый корпус камеры вначале вставляют манжету 5 из эластичной термонефтестойкой резины, выполненную в виде тора.

Манжету накладывают на упорное кольцо 6. Затем в камеру вставляют капсулу 4 с адсорбентом, дном и крышкой которой является сетка с диаметром ячеек меньше диаметра зерен адсорбента. На капсулу накладывают вторую манжету 5, на которую устанавливают крышку 3 и с помощью накидной гайки 2 уплотняют системы. Манжета 5 обеспечивает полную герметичность камеры и исключает течение нефти и жидкости декантатора в зазоре между капсулой и корпусом камеры. Собранную таким образом камеру помещают в специальную стойку-держатель (рис. 22), снабженную ключами к игольчатым вентилям камеры.

Порядок работы на установке (рис. 23) следующий. Вначале заполняют глицерином из бутыли 1 прессы 8 и 10 и пространство под поршнем колонок 3 и 9.

Пространство над поршнем колонки 9 заполняют медицинским вазелиновым маслом. Затем из баллона 7 продувают азотом колонку 6, камеру высокого давления 5, манифольды 2, 4 и пространство над поршнем колонки 3, после чего в системе создают давление азотом из баллона 7. Создаваемое давление должно быть выше давления насыщения пробы нефти на 10—15 кгс/см². Если давление насыщения пробы нефти выше, чем в баллоне 7, то давление в системе создают вначале азотом из баллона

7, а в дальнейшем увеличивают глицерином, который переводят из пресса 8 в колонку 6. За счет уменьшения свободного объема в колонке 6 увеличивается давление в системе. После этого испытуемую пробу нефти переводят в колонку 3 (в пространство над поршнем). Глицерин под поршнем забирается прессом 10. Затем нефть с помощью пресса 10 подают в камеру 5. Количество нефти, переводимое в камеру, регистрируют по показаниям пресса 10. При заполнении камеры 5 вентили, соединяющие ее с колонкой 6, перекрывают и давление в камере в результате поджима нефти из колонки 3 прессом 10 повышается на 10 кгс/см². Это делается для растворения пузырьков газа, которые могли остаться на поверхности зерен адсорбента. Через полчаса нефть, находящуюся в камере 5, замещают новой порцией нефти из колонки 3. При этом вентили, соединяющие камеру с колонкой 6, приоткрыты, а давление в камере и колонке 6 фиксируется соответствующими манометрами, установленными на манифольде 4 и колонке 6. По окончании этой операции камеру с

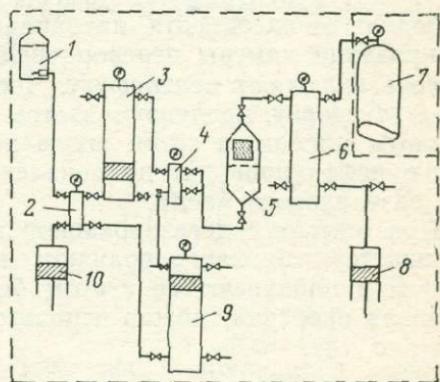


Рис. 23. Схема установки для определения адсорбции асфальтенов под давлением

закрытыми вентилями снимают и аналогичным образом заполняют следующую камеру. По мере расхода глицерина пресс 10 заполняют новой порцией из емкости 1.

Всю установку помещают в воздушный термостат, который обеспечивает постоянство и равномерность температуры во всем поле термостата с погрешностью, не превышающей 0,5°С.

Через 72 ч камеру вновь помещают в установку и с помощью баллона высокого давления 7 через колонку 6 продувают азотом, приоткрывая свободный вентиль манифольда 4. Давление регулируют вентилями так, чтобы оно не было ниже установленного для данного опыта, и контролируют по манометрам манифольда и колонки 6. После продувки камеры вентиль закрывают и камеру на $\frac{1}{3}$ заполняют вазелиновым маслом из колонки 9 с помощью пресса 10. После подготовки таким образом четыре камеры устанавливают в центрифуге. Камеры располагают так, чтобы часть, свободная от адсорбента, находилась внизу. После 10 мин центрифугирования камеры переворачивают (капсула находится внизу) и вновь включают центрифугу. Через 10—15 мин камеры переносят в установку, продувают азотом и вновь заполняют на $\frac{1}{3}$ вазелиновым маслом, а затем снова переносят в центрифугу. Декантацию нефти проводят до появления оптически прозрачных порций вазелинового масла.

При опытах с дегазированной нефтью операция значительно упрощается, так как заполняют камеру нефтью, вазелиновым маслом и продувают ее азотом без поддержания давления. Как показала проверка, можно использовать схему сборки центрифуги (см. рис. 18).

Влияние добавки к нефти некоторых углеводородов

Такие исследования необходимы потому, что многие исследователи при проведении опытов по вытеснению нефти создают модели нефти, главным фактором которых является изовискозность модели с пластовой нефтью. При создании моделей используют керосин, бензол, бензин, петролейный эфир, масла и т. п.

Таблица 15
Адсорбция асфальтенов

Номер скважины	Содержание асфальтенов в нефти, %	Из нефти	Из бензольно-керосиновых растворов асфальтенов при содержании асфальтенов в растворе, %				Из керосиновых растворов нефти при содержании асфальтенов в растворе, %			
			0,5	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0
290	2,5	0,023	0,359	0,443	0,485	0,514	0,191	0,143	0,135	0,151
848	3,3	0,119	0,427	0,500	0,543	0,559	0,128	0,171	0,159	0,182
484	3,4	0,099	0,614	0,785	0,928	0,985	0,140	0,158	0,170	0,165
538	10,0	0,531	0,591	0,829	0,959	1,289	0,185	0,212	0,198	0,221

В табл. 15 приведены результаты опытов по определению адсорбции, $\text{мг}/\text{см}^2 \cdot 10^{-3}$, асфальтенов из дегазированных нефтей Арланского месторождения, керосиновых растворов тех же нефтей и из бензольно-керосиновых растворов (бензола 10% от объема раствора) асфальтенов, осажденных из этих нефтей при минимальном содержании бензола. Анализ полученных результатов убедительно показывает, что величина адсорбции этих моделей отлична от величины адсорбции тех нефтей, которые моделировали. Следует отметить, что полученные данные хорошо согласуются с результатами опытов по растворимости асфальтенов в керосине и осаждающей способности керосина (см. главу I).

При создании моделей нефтей часто используют петролейный эфир, который добавляют в нефть в небольших количествах (15—20%). Результаты опытов по адсорбции асфальтенов из дегазированных нефтей и их смесей с петролейным эфиром (нефти Арланского месторождения) следующие.

Номер скважины	290	538
Содержание асфальтенов, %	2,5	10,0
Адсорбция, $\text{мг}/\text{см}^2 \cdot 10^{-3}$:		
нефти a_1	0,016	0,372
нефти + 15% петролейного эфира a_2	0,047	0,420
нефти + 20% петролейного эфира a_3	0,065	0,456
a_2/a_1	3,0	1,1
a_3/a_1	4,3	1,2

Как видно, добавка петролейного эфира приводит к увеличению адсорбции асфальтенов.

Большое влияние на адсорбцию имеет добавка петролейного эфира к нефти с меньшим содержанием асфальтенов, что еще раз указывает на различное строение асфальтенов даже в пределах одного месторождения.

Аналогичные результаты получены и с введеновской нефтью (Ишимбаевская группа нефтяных месторождений) при добавлении к ней бензина. Адсорбция асфальтенов из нефти равна $3,2 \cdot 10^{-6}$, из модели — $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ мг}/\text{см}^2$.

Полученные данные дают основание считать, что использование различных моделей, в которых не воспроизводят межмолекулярные взаимодействия компонентов естественной нефти, неправомочно при опытах, цель которых — установление качественных и количественных зависимостей.

Таким образом, следует считать, что в исследованиях, ставящих своей целью получение закономерностей фильтрации нефтей, а также коэффициентов вытеснения нефти из пористой среды агентами любого типа, следует использовать только пробы естественных нефтей.

Поэтому в дальнейших исследованиях использовали только пластовые или трапные пробы нефтей, которые не имеют контакта с воздухом.

Влияние давления

Для исследований использовали дегазированные, без контакта с воздухом, нефти Арланского месторождения. Опыты вели при атмосферном давлении и, давлении, равном $100 \text{ кгс}/\text{см}^2$. Давление создавали поджимом нефти в камеру с патроном, в котором находился адсорбент, измерительным прессом. Анализ результатов показывает (рис. 24), что в газонасыщенных нефтях величина адсорбции асфальтенов (в исследованных диапазонах давления) не зависит от давления. К таким же выводам приходит Н. Д. Таиров [176], исследовавший нефти Апшерона.

Влияние степени газонасыщенности нефтей

При определении влияния газонасыщенности нефти брали глубинные пробы нефти Арланского и Туймазинского месторождений. Нефть контактировала с адсорбентом при давлении на $10 \text{ кгс}/\text{см}^2$ выше давления насыщения.

Затем прессом, поджимая нефть, создавали общее давление, равное $100 \text{ кгс}/\text{см}^2$. В следующей серии опытов нефть дегазировали до заданного давления насыщения и после контакта с адсорбентом давление повышали до $100 \text{ кгс}/\text{см}^2$, и т. д. до полной дегазации нефти.

Как следует из полученных зависимостей (рис. 25), величина адсорбции линейно зависит от газонасыщенности нефти. Наклон прямых адсорбции асфальтенов из арланских (1 и 2) и туймазинских (3) нефтей можно объяснить явлениями, обнаруженными М. М. Кусаковым и Н. Д. Таировым [89]. Эти авторы исследовали изменение краевых углов смачивания кварца чистыми углеводородными жидкостями и нефтью на границе с дистиллированной водой в зависимости от давления и температуры при насыщении углеводо-

Рис. 24. Влияние давления на величину адсорбции асфальтенов из нефти
1 — скв. 380; 2 — скв. 42; 3 — скв. 20

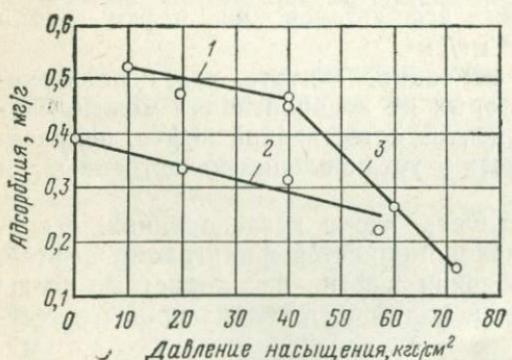


Рис. 25. Зависимость величины адсорбции асфальтенов от давления насыщения

родных жидкостей и воды азотом и метаном. В обоих случаях, особенно с метаном, было отмечено увеличение краевого угла избирательного смачивания (θ) с ростом давления. Объясняя полученные результаты, авторы [89] отмечают, что отсутствие поверхностно-активных веществ в индивидуальных углеводородных жидкостях позволяет предполагать, что возрастание θ при увеличении давления связано с адсорбцией растворенного в воде и углеводородной жидкости газа на кварце.

Очевидно, адсорбция асфальтенов на поверхность, не занятую молекулами адсорбированного газа, будет протекать иначе, чем на поверхность с молекулами адсорбированного газа. Сопоставление исследований [89] с полученными нами результатами позволяет предполагать, что меньшая величина адсорбции асфальтенов для газонасыщенной нефти является следствием адсорбции молекул газа, содержащегося в нефти. Если это предположение справедливо, то наклон прямой $A=f(P_n)$ должен зависеть от газового фактора нефти, который у арланской нефти примерно в четыре раза меньше, чем у туймазинской. Поэтому величина адсорбции газов при прочих равных условиях из туймазинской нефти будет больше, чем из арланской. Возможно также, что разгазирование нефти, т. е. выделение легких фракций, несколько изменяет свойства асфальтенов.

Полученные результаты показывают, что степень газонасыщенности нефтей оказывает существенное влияние на величину адсорбции асфальтенов из нефтей.

Влияние природы адсорбента

Известно, что основными минералами, слагающими нефтяные коллекторы, являются кварц, известняк, доломит и глины различных типов. Характер смачиваемости поверхностей этих минералов различен. Следовательно, при прочих равных условиях коэффициент извлечения нефти из пласта будет зависеть от преобладающего типа минералов в пласте.

В проведенных опытах адсорбентом служили глина (аргиллит из пропластков продуктивного пласта скв. 864 Арланского месторождения), кварцевый песок, доломит и известняк нефтяных месторождений Башкирии. Образцы предварительно экстрагировали, отмывали от солей, затем дезагрегировали, рассеивали по фракциям и выбранные фракции отмывали от пылевых фракций.

Для разработки метода подготовки адсорбента к исследованию были проведены следующие опыты. Равные навески адсорбента (кварцевый песок с удельной поверхностью $0,11 \text{ m}^2/\text{г}$) заливали нефтью из скв. 20. После 72-часовой выдержки нефть декантировали бензолом. Одну половину навесок вновь заливали той же нефтью, а вторую — экстрагировали горячей спиртобензольной смесью. Для первой половины навесок по истечении 72 ч определили адсорбцию асфальтенов. В следующей серии опытов вместо бензола использовали очищенный керосин. Величины адсорбции

(мг/см²) асфальтенов из нефти на кварцевом песке, не бывшем в контакте с нефтью, и после декантации нефти следующие.

Не использованный ранее в опытах	30.10 ⁻⁵
Бывший в контакте с нефтью, нефть декантировали кипячением в спиртобензоле	30.10 ⁻⁵
Бывший в контакте с нефтью, нефть декантировали бензолом	22.10 ⁻⁵
Бывший в контакте с нефтью, нефть декантировали керосином	17.10 ⁻⁵

В опытах использовали стограммовые навески. Результаты являются средними из восьми опытов. Анализ полученных результатов показывает, что неполная очистка адсорбента от ранее адсорбированных асфальтенов приводит к уменьшению величины адсорбции асфальтенов из новой порции нефти, так как оставшаяся на адсорбенте часть асфальтенов, не удаленная бензолом, является своеобразным экраном, ослабляющим действие поверхности твердой фазы. Очевидно, что на подготовку адсорбента, степень удаления с его поверхности молекул, гидрофобизующих эту поверхность, должно быть обращено особое внимание как в опытах по фильтрации, так и в опытах по вытеснению нефти из образцов продуктивных пород нефтяных месторождений.

Поэтому во всех проводимых опытах экстракцию вели кипячением в спиртобензоле в колбах с обратным холодильником. Порции спиртобензола, бывшего в контакте с породой, меняли на свежие, вплоть до одной и той же оптической плотности спиртобензола, бывшего в контакте с породой, и свежей порцией спиртобензола.

Таблица 16

Величины удельных поверхностей
использованных в опытах адсорбентов

Адсорбент	Фракция, мм	Удельная поверхность, м ² /г
Аргиллит	0,10—0,09	12,00
Кварцевый песок	0,15—0,10	0,07
Доломит	0,25—0,10	0,33
Известняк	0,25—0,10	0,30

У подготовленных указанным способом адсорбентов определяли удельную поверхность (табл. 16) методом низкотемпературной адсорбции (метод БЭТ).

Необходимо отметить, что не все поры адсорбента могут быть доступны для таких крупных молекул, как асфальтены. Поэтому

поверхность, которая может быть занята асфальтенами, меньше поверхности, определяемой методом БЭТ. Следовательно, при расчете величины адсорбции асфальтенов на единицу поверхности, с учетом величины удельной поверхности, определенной методом БЭТ, получаются заниженные результаты. Поэтому в проведенных нами опытах количество адсорбированных асфальтенов рассчитывали и на 1 г породы и на 1 см² поверхности (табл. 17).

Адсорбцию асфальтенов вели из нефтей, отобранных из трапов скв. 20 и 380 Арланского месторождения. Эти нефти характе-

Таблица 17

Адсорбция асфальтенов из нефтей различными породами

Порода	Адсорбция, рассчитанная	
	мг/1 г породы	мг/см ² поверхности
Глина	6,67/9,88	5,5·10 ⁻⁵ /8,2·10 ⁻⁵
Кварц	0,06/0,03	9,0·10 ⁻⁵ /47,0·10 ⁻⁵
Доломит	0,77/—	18,0·10 ⁻⁵ /—
Известняк	0,75/9,00	25,0·10 ⁻⁵ /100,0·10 ⁻⁵

Примечание. В числителе — асфальтены из нефти скв. 380, в знаменателе — скв. 20.

ризуются почти крайними значениями по содержанию асфальтенов и $K_{сп.д}$ для арланских нефтей.

Полученные результаты показывают, что адсорбция асфальтенов на различных минералах, слагающих пласт, различна (наименьшая — на глинах и наибольшая — на известняках). Однако, учитывая значительно большую абсолютную¹ удельную поверхность глин, чем известняков, а тем более кварца, на единицу массы адсорбента, можно утверждать, что в условиях пласта с ростом заглинизированности увеличивается и общая величина адсорбции. Это следует из сопоставления величин удельных поверхностей и адсорбции для глин и кварца. Так, абсолютная удельная поверхность для использованных в опытах глин (каолинитовые, малона-бухающие) примерно в 171 раз больше, чем у кварца, и в 40 раз больше, чем у известняка. Адсорбция асфальтенов ($\text{мг}/\text{см}^2$) из нефти скв. 380 (20) на глине меньше, чем на кварце, в 1,7 (5,7) раза, а на известняке в 4,5 (12,2) раза.

Далее, из этих опытов следует, что с увеличением содержания в нефти асфальтенов величина их адсорбции возрастает вне зависимости от типа минерала.

Известно [45], что содержание асфальтенов в нефти закономерно меняется по простирианию и мощности пласта. Поэтому после проведенных экспериментов встал вопрос о возможной дополнительной адсорбции асфальтенов при перемещении нефти из зон с большим содержанием асфальтенов в зоны с меньшим их содержанием и их десорбции при изменении направления перемещения нефти. Для выяснения этого были проведены две серии опытов.

В опытах первой серии адсорбент заливали нефтью из скв. 380 (асфальтенов 3,5%) и через заданное время нефть деканттировали нефтью из скв. 20 (асфальтенов 9,5%), затем адсорбент заливали нефтью скв. 20. Через 72 ч определяли величину адсорбции асфальтенов. Зная адсорбцию асфальтенов из нефти скв. 380, рассчитывали дополнительную адсорбцию на эту же поверхность

¹ Абсолютной удельной поверхностью условно названа удельная поверхность, определенная методом БЭТ.

асфальтенов из нефти скв. 20. Как показали опыты, дополнительная адсорбция составляла $10 \cdot 10^{-5}$ мг/см².

В опытах второй серии адсорбент заливали нефтью из скв. 20, через заданное время нефть деканттировали нефтью из скв. 380 и затем адсорбент заливали нефтью из скв. 380. Через 72 ч определяли величину адсорбции асфальтенов, которая оказалась равной $15 \cdot 10^{-5}$ мг/см². Таким образом, поступление нефти с меньшим содержанием асфальтенов (скв. 380) в породу, насыщенную нефтью с большим содержанием асфальтенов (скв. 20), обусловило десорбцию асфальтенов.

Полученные результаты позволяют считать, что перемещение нефти из зон с большим содержанием асфальтенов в зоны с меньшим содержанием асфальтенов приведет к дополнительной адсорбции асфальтенов из нефти. Перемещение же нефти в обратном направлении приведет к десорбции. Вероятно, эти процессы могут повлиять на изменение фильтрационных свойств пород и извлечение из них нефти.

Исследование адсорбции асфальтенов в динамических условиях

Методика исследования

Результаты опытов по адсорбции асфальтенов в статических условиях не отражают в достаточной мере реальных процессов, протекающих при перемещении нефти в пласте, поэтому были разработаны методика исследования и аппаратура для проведения опытов.

Гидравлическая схема установки по изучению адсорбции в динамических условиях представлена на рис. 26.

Установка состоит из датчика 3, представляющего собой два измерительных пресса на 100 см³ каждый, соединенных между

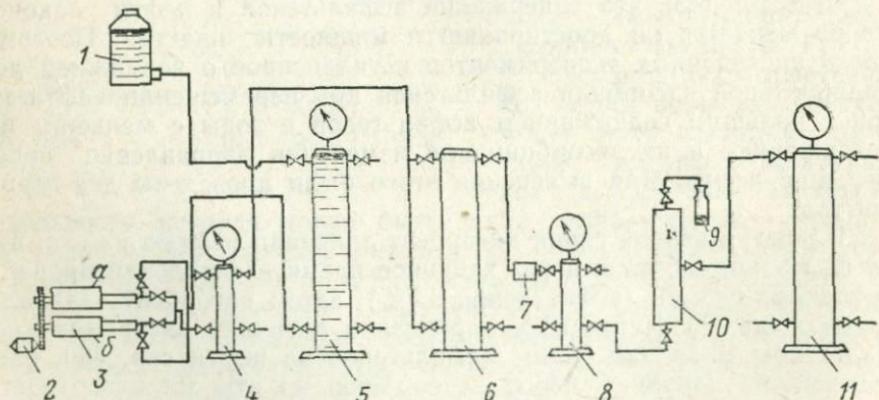


Рис. 26. Гидравлическая схема установки для изучения адсорбции асфальтенов в динамических условиях

собой и с электромотором 2 шестеренчатым редуктором. Сменой шестерен добиваются определенной объемной скорости жидкости из пресса. Когда пресс *a* работает на выдавливание, пресс *b* — на всасывание и наоборот. Прессы полуавтоматически переключаются.

Прессы заполнены глицерином. Работающий на выдавливание пресс через манифольд 4 соединен с колонкой 6, заполненной ис- следуемой нефтью.

Пресс, работающий на всасывание, соединен с колонкой 5 заполненной глицерином, по мере снижения его уровня в колонку 5 добавляют глицерин из бутыли 1. Нефть из колонки 6 выдавливают глицерином, поступающим из пресса. Проходя через фильтр 7 и манифольд 8, нефть поступает в кернодержатель 10 а затем в емкость 9, которую закрывают пробочкой с двумя ме-дицинскими иглами. Одна из игл подсоединяется к выходу из кернодержателя, вторая служит для выхода газа. Предварительно емкость продувают азотом. Колонка 11 — колонка обжима.

Кернодержатель 10 оборудован гидропневмообжимом, а элас-тическая манжета армирована тонким свинцовым цилиндром. Это позволяет вести экстракцию грунта (адсорбента) спиртобензоль-ными смесями без разборки кернодержателя. Следовательно, в различных опытах сохранялись постоянными пористость, прони-цаемость, структура порового пространства и удельная поверх-ность грунта. В проводимых опытах было желательным избежа-ние микропроскальзываия фильтрата (нефти), могущее возник-нуть вследствие микронеоднородности грунта. Поэтому кернодер-жатель располагали вертикально. Всю установку помещали в шкаф-термостат, заданная температура в котором поддерживалась автоматически с погрешностью не более $\pm 1^\circ\text{C}$. Учитывая металлоемкость установки, а следовательно, и ее теплоинерцион-ность, температуру фильтрующейся жидкости поддерживали с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Методика проведения опытов заключается в следующем. Ад-сорбент упаковывают в кернодержатель с пневмообжимом. После упаковки и обжима пористость и объем порового пространства определяют методом насыщения. Полноту насыщения проверяют по методике [6]. Для предотвращения выделения асфальтенов из нефти керосин замещают бензолом, а затем фильтруют нефть.

В отобранных пробах определяли $K_{\text{сп.н}}$, содержание асфальте-нов и $K_{\text{сп.а}}$.

Изменение этих параметров в процессе фильтрации нефти по-зволяет проследить кинетику адсорбции активных компонентов нефти на адсорбенте. Процесс адсорбции считается законченным и фильтрация нефти прекращается при выравнивании этих па-раметров в пробах нефти на выходе кернодержателя с параметрами исходной нефти. Для определения количества адсорбированных породой асфальтенов проводят следующие операции.

1. Адсорбент в кернодержателе промывают петролейным эфи-ром и фильтруют до получения бесцветных капель на его выходе

Из раствора отбирают параллельные навески, из которых осаждают асфальтены и определяют их содержание. Последующий пересчет позволяет определить содержание асфальтенов в общем объеме фильтрата.

2. После прекращения фильтрации петролейного эфира через кернодержатель фильтруют спиртобензольную смесь до получения бесцветных капель фильтрата. Собранный фильтрат представляет собой раствор адсорбированных асфальтенов, а также асфальтенов, осажденных петролейным эфиrom из объемной нефти и задержанных пористой средой. Объем фильтрата замеряют, берут из него определенную часть, отгоняют растворитель, остаток доводят до постоянной массы. Пересчитывая полученную массу остатка на общий объем фильтрата спиртобензольной смеси, получают массу асфальтенов. Сумма масс асфальтенов, осажденных петролейным эфиrom и десорбированных спиртобензольной смесью, дает количество асфальтенов как в нефти в объеме кернодержателя, так и адсорбированных (P_1). Поскольку известны объем нефти в кернодержателе и количество асфальтенов в исходной нефти, то нетрудно рассчитать количество асфальтенов, находящихся в объеме нефти, вытесненной из кернодержателя (P_2). Таким образом, массу адсорбированных породой асфальтенов определяют как разность $P_1 - P_2$. Разделив разность на массу адсорбента (P), находят количество асфальтенов, адсорбированных 1 г адсорбента:

$$A = \frac{P_1 - P_2}{P}. \quad (27)$$

В проведенных опытах кернодержатель заполняют кварцевым песком (фракции 0,12—0,15 мм), объем пор которого составлял 50,2 см³. Скорость фильтрации нефти была постоянной — 2,6 см³/ч. Установку помещали в термостат с температурой 24° С.

В процессе опыта в пробах нефти на выходе определяли коэффициенты светопоглощения нефти, асфальтенов и содержание их.

Результаты опытов

Результаты опытов по динамике адсорбции асфальтенов из нефтей, отобранных из скв. 117 и 20 Арланского месторождения, представлены на рис. 27 и 28. Проанализируем опыты с нефтью из скв. 20. Рассмотрение полученной зависимости (рис. 28) показывает, что в начальных пробах нефти $K_{сп.н}$ значительно ниже, чем в исходной нефти, в последующем он понижается еще больше, а затем постепенно увеличивается до $K_{сп.н}$ в исходной нефти. В соответствии с этим содержание асфальтенов в пробах нефти вначале повышается, а затем уменьшается, достигая содержания асфальтенов в исходной нефти. $K_{сп.н}$ постепенно повышается, достигая также значения его в исходной нефти.

Для подтверждения полученных результатов было определено содержание асфальтенов как в исходной нефти, так и в контроль-

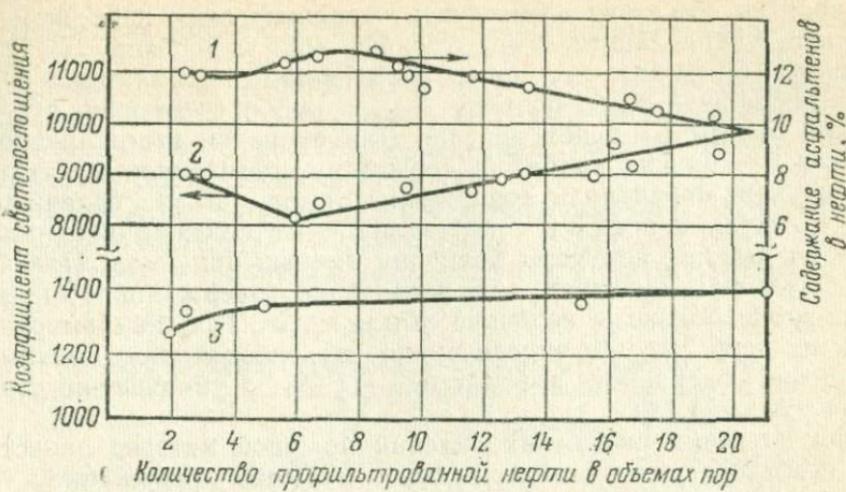


Рис. 27. Динамика адсорбции асфальтенов из нефти скв. 117
 1 — $K_{сп.а}$ в нефти на выходе из керна; 2 — содержание асфальтенов в нефти на выходе из керна, %; 3 — $K_{сп.н}$ на выходе из керна

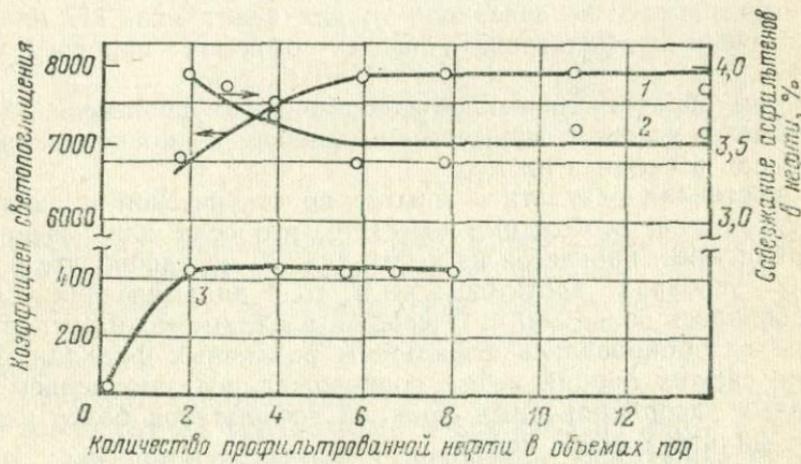


Рис. 28. Динамика адсорбции асфальтенов из нефти скв. 20 с дробным отбором проб (обозначения см. рис. 27)

ных «слепых» пробах на выходе. Полученные данные показали почти полную сходимость с нашими определениями.

Таким образом, можно считать, что фильтрация нефти сопровождается на первом этапе уменьшением $K_{сп.а}$ и увеличением содержания асфальтенов в фильтрате.

Если в первых пробах содержание асфальтенов было близко к их содержанию в исходной нефти, то в последующем оно несколько возрастает и затем понижается, достигая значения в исходной пробе нефти.

Вероятно, это можно объяснить катализитическим действием адсорбента, приводящим к уплотнению смол и переходу их в асфальтены. Очевидно, что вновь образованные асфальтены будут иметь небольшой $K_{сп.а}$, поэтому $K_{сп.а}$ в пробе (учитывая, что это средний параметр) будет меньше. Для проверки этого предположения в нескольких пробах, содержащих повышенное количество асфальтенов, определяли содержание смол. Зная содержание смол в исходной нефти и сопоставляя его с содержанием их в пробе на выходе, получаем величину уменьшения смол. Полученные результаты показали, что увеличение содержания асфальтенов в пробе близко к величине убыли смол. Так, например, по одной из проб скв. 20, определенной в лаборатории геохимии, увеличение содержания асфальтенов — 1,5%, а уменьшение содержания смол — 1,7%.

При изучении указанных явлений большой интерес представляло использование в опытах нефти с меньшим содержанием асфальтенов и с меньшим $K_{сп.а}$. Поэтому опыты были проведены с нефтью скв. 117 (см. рис. 27). Сопоставляя рис. 27 и 28, можно отметить общий характер кривых. В то же время, если для завершения адсорбционных процессов из нефти скв. 20 потребовалась фильтрация двадцати объемов порового пространства нефти и при этом процесс не завершен, то для нефти скв. 117 оказалось достаточным профильтровать восемь объемов порового пространства.

Таким образом, динамика адсорбционных процессов при прочих равных условиях существенно зависит от концентрации асфальтенов в нефти и их $K_{сп.}$.

Сопоставляя результаты опытов по статической и динамической адсорбции, необходимо отметить, что если для завершения адсорбционных процессов из нефти скв. 20 на адсорбенте в статических условиях достаточно 48 ч, то в динамических условиях потребовалось более 380 ч. Очевидно, в динамических условиях в начале адсорбировались асфальтены различных фракций. Поступление свежих порций нефти сопровождалось замещением менее активных адсорбированных фракций асфальтенов более активными из фильтрующейся нефти.

Полученные результаты указывают на необходимость более строгого подхода к постановке опытов, связанных с исследованием фильтрации и вытеснением нефти из пористой среды. Анализ описанных в литературе методик проведения опытов по вытеснению нефти водой показывает, что в процессе подготовки к опыту через пористую среду фильтруют нефть, фильтрацию прекращают тогда, когда значения $K_{сп.н}$ на входе и выходе из кернодержателя совпадают. Проведенные же опыты указывают на явную недостаточность такого контроля. Безусловно, в реальных нефтяных коллекторах адсорбционные процессы полностью завершены, поэтому, моделируя пластовую систему, также следует добиваться завершения этих процессов. Только после этого можно приступить к вытеснению нефти из пористой среды.

Исследование свойств асфальтенов адсорбционного слоя

Продолжением описанных исследований было изучение асфальтенов адсорбционного слоя. Как уже неоднократно отмечалось, асфальтены — это группа фракций, поэтому можно предположить, что их активность различна.

Измерение оптической плотности асфальтенов в адсорбционном слое показало, что их коэффициенты светопоглощения гораздо меньше, чем у асфальтенов всех исследованных нефтей (табл. 18).

Таблица 18

Характеристика асфальтенов нефти в адсорбционном слое

Номер скважины	Содержание асфальтенов, %	$K_{\text{сп}}$ асфальтенов		Адсорбция, мг/м ²
		нефти	адсорбционного слоя	
397	2,6	11920	10450	1,60
383	2,8	13000	10200	1,78
1489	2,8	10130	8270	2,05
117	2,1	10400	5070	2,13
378	3,9	12460	6480	2,45
384	3,7	9100	4830	2,50
2546	5,8	8800	2860	2,70
429	3,7	8430	2740	4,95

По-видимому, наибольшую поверхностную активность проявляют сравнительно низкомолекулярные фракции. Причем, чем меньше коэффициент светопоглощения асфальтенов адсорбционного слоя, тем большую величину адсорбции они дают на твердой поверхности.

Коэффициент светопоглощения адсорбированных асфальтенов иногда имеет тот же порядок, что и для смол из нефти в объеме. Однако, если придерживаться стандартной классификации смол и асфальтенов по растворимости, мы должны адсорбированные асфальтены отнести к асфальтенам, так как горячая экстракция песчаных образцов петролейным эфиром или *n*-гексаном в аппарате Сокслета не смыдает их с твердой поверхности. По молекулярной массе адсорбированные асфальтены также близки к смолам.

Для анализа компонентов, входящих в адсорбционный слой, его подвергали экстракционному фракционированию по методике, описанной в работе [146], суть которой заключается в следующем. Навеску исследуемой нефти растворяют в пятикратном количестве бензола и по каплям наносят на листы фильтровальной бумаги (ее малая полярность исключает возможность необратимой адсорбции и изменения химической природы смол и асфальтенов). После испарения бензола бумагу разрезают на небольшие кусочки

и помещают в круглодонную колбу — экстрактор, снабженную обратным холодильником. Кипящими растворителями различной полярности последовательно извлекают фракции: легкие масла — ацетон-метанольной смесью; тяжелые масла — изопропиловым спиртом; смолы — *n*-гексаном; асфальтены — бензолом. Затем растворители отгоняют, взвешиванием определяют содержание фракций.

Опыт по фракционированию адсорбционного слоя, проведенный с нефтью скв. 378, дал следующие результаты. По описанной методике определения адсорбции асфальтенов адсорбент (кварцевый песок) помещали в нефть. Затем нефть с адсорбента удаляли вазелиновым маслом. Адсорбент с адсорбционным слоем очищали от вазелинового масла экстракцией горячим *n*-гексаном в аппарате Сокслета. Адсорбционный слой снимали с адсорбента горячей спиртобензольной смесью и фракционировали. Коэффициент светопоглощения адсорбционного слоя составлял 6480. Экстракция изопропиловым спиртом показала отсутствие масляных фракций; при экстракции гексаном выделено 22% смол, имеющих коэффициент светопоглощения 900. Оставшиеся 78% асфальтенов имели коэффициент светопоглощения 8070. Учитывая аддитивность оптической плотности, для всего адсорбционного слоя это составит 6493, что в пределах ошибки измерения совпадает с экспериментально измеренным значением 6480. Из этого следует, что часть смол остается на адсорбенте вместе с асфальтенами адсорбционного слоя. Разделение смол и асфальтенов адсорбционного слоя возможно только после снятия его с адсорбента. Причем коэффициент светопоглощения асфальтенов адсорбционного слоя (8070) даже после дополнительной очистки от смол остается значительно меньше, чем у асфальтенов объемной нефти (12460) (см. табл. 18).

Учитывая корреляционную зависимость коэффициента светопоглощения и молекулярной массы асфальтенов, установленную ранее (см. гл. I), а также выполнив в некоторых опытах определение молекулярной массы асфальтенов, было установлено, что наиболее поверхностно-активными являются низкомолекулярные фракции асфальтенов, захватывающие с собой часть смол. Этот вывод подтверждается литературными данными и исследованиями с металлопорфириновыми комплексами. Напомним, что металлопорфириновые комплексы в значительно большей степени ассоциируются в асфальтенах с меньшей молекулярной массой и, следовательно, с меньшим коэффициентом светопоглощения.

Влияние содержания металлопорфириновых комплексов в асфальтенах на величину адсорбции

В спектрах оптического поглощения бензольных растворов асфальтенов, выделенных из нефти стандартным методом (рис. 29), наблюдается небольшой горизонтальный участок в области 400—410 и 565—570 нм. В спектре поглощения адсорби-

рованных асфальтнов в близкой ультрафиолетовой области наблюдается четко выраженный пик, соответствующий ванадий-порфириновым комплексам. Причем содержание металлопорфириновых комплексов (МПК) возрастает почти в два раза.

Для выяснения влияния МПК на поверхность активность нефти на границе с твердой поверхностью были проведены опыты по определению адсорбции асфальтенов из нефти пористой среды. Адсорбентом служил кварцевый песок фракции 0,12—0,15 мм. Для проведения адсорбции в одинаковых условиях (кроме содержания порфиринов) были использованы естественная проба нефти скв. 2546 и деасфальтированная проба этой же нефти с введенными в нее асфальтенами, предварительно лишенными порфиринов (правомочность такой операции показана выше). Исходная нефть содержит 53,7 мг/100 г нефти порфиринов, вторая проба нефти (условно названная «нефть без порфиринов») содержит 37,8 мг/100 г порфиринов.

Коэффициент светопоглощения асфальтенов, адсорбированных из исходной нефти, составляет 3170, а из «нефти без порфиринов» — 6740, тогда как для асфальтенов и нефти в объеме он составляет 8800. Причем, величина адсорбции асфальтенов из нефти ($2,7 \text{ мг}/\text{м}^2$) больше величины адсорбции асфальтенов, лишенных в какой-то степени порфиринов ($1,9 \text{ мг}/\text{м}^2$) (рис. 30). Спектры поглощения показывают, что в адсорбционном слое присутствуют порфирины.

Поскольку оптическое поглощение порфиринового экстракта составляет только 5% поглощения, присущего всем асфальтенам нефти, то извлечение фракций асфальтенов при экстракции ацетоном не происходит. Поэтому наблюдаемое уменьшение адсорбции одновременно с ростом $K_{\text{сп}}$ в адсорбционном слое может быть интерпретировано как инактивность легких фракций асфальтенов вследствие потери ими порфиринов.

Таким образом, в результате изучения адсорбционных слоев, образуемых нефтью и ее моделями в пористой среде, и учитывая,

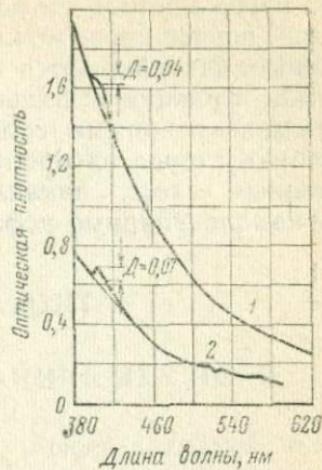


Рис. 29. Спектр оптического поглощения бензольных растворов асфальтенов, выделенных из нефти (1); из адсорбционного слоя (2)

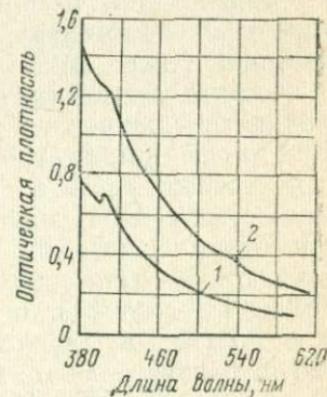


Рис. 30. Спектр оптимального поглощения бензольных растворов асфальтенов, адсорбированных из нефти с содержанием порфиринов, $\text{мг}/100 \text{ г}$: 1 — 53,7; 2 — 36,6

что поверхностная активность асфальтенов зависит от содержания в них порфиринов, можно считать, что порфирины, как более активные, адсорбируются на границе раздела фаз, увлекая за собой легкие фракции асфальтенов, с которыми они связаны прочными межмолекулярными силами. Асфальтены играют при этом роль стабилизаторов адсорбционных слоев. Вследствие этого в адсорбционных слоях накапливаются порфирины и связанные с ними низкомолекулярные асфальтены.

Глава III

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГРАНИЧНОМ СЛОЕ ЖИДКОСТИ НА КОНТАКТЕ С ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

Граничный слой — это слой жидкости, непосредственно прилегающий к поверхности твердой фазы, свойства которого резко отличаются от свойств жидкости в объеме [54]. Граничные слои были обнаружены рентгено-структурными методами [78], измерением диэлектрической проницаемости [181]. Эти методы подтверждают существование граничных слоев, но результаты измерения их толщины и других параметров часто не совпадают.

Действительно, граничные слои жидкостей могут иметь различное происхождение. Граничные слои, сформированные водными растворами электролитов (двойным слоем адсорбированных ионов), чувствительны к изменению концентрации раствора, его состава и температуры. Граничные слои, возникшие под действием поверхностных сил твердого тела, по-видимому, не достигают значительной толщины (до 5,0—15,0 нм) и мало зависят от состава жидкости. Граничные слои растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) в углеводородных жидкостях могут иметь толщину порядка нескольких сот и более нанометров. Это связано с мицеллообразованием в объеме раствора. Толщина и механические свойства таких граничных слоев зависят от состава и концентрации ПАВ и природы растворителя, а их изучение обуславливает решение ряда технических задач [63, 189].

Механизм формирования граничного слоя жидкости на контакте с твердой поверхностью

Поверхностные явления в системе жидкость — твердая фаза обусловлены структурой и свойствами монослоев, структурно-механическими свойствами граничных слоев жидкостей, находящихся в контакте с твердыми телами, адгезией жидкостей к твердым поверхностям и другими показателями. Адсорбция молекул жидкости на поверхности твердого тела определяет особенности структуры граничного слоя, характер упаковки макромолекул в граничных слоях, отсюда — молекулярную подвижность, релаксационные и другие явления.

Адсорбционные явления, начиная с физико-механической адсорбции на поверхности раздела фаз и кончая капиллярной конденсацией, представляют сложную совокупность физических, химических и физико-химических процессов. В настоящее время нет единой теории, объединяющей все частные случаи сорбции на общей основе. Теория сорбции подразделяется на: молекулярную сорбцию Ленгмюра, основанную на валентной природе адсорбционных сил; электрическую теорию адсорбции полярных молекул (теорию зеркальных сил, квантовомеханический учет дисперсионной составляющей адсорбционных сил); капиллярную конденсацию; полимолекулярную адсорбцию Брунауера — Эммета — Теллера, теорию Юра — Гаркинса [25, 44, 69].

Адсорбированная молекула в значительной степени теряет присущую ей в объеме подвижность. Ограничение подвижности происходит при переходе молекулы в граничное состояние двух измерений.

Лишь для симметричных молекул не возникает вопроса об их пространственном расположении при адсорбции на твердой поверхности. Симметричные молекулярные структуры относительно редки, а кроме того, в поле адсорбата, будучи способными к поляризации, эти молекулы нередко приобретают асимметрию в распределении зарядов.

Характер адсорбции и ориентации зависит от взаимодействия адсорбционных центров поверхности с активными центрами молекул. Наиболее полно изучена экспериментально адсорбционная ориентация полярно-цепных молекул с одним активным центром, расположенным в конце цепи молекулы. К их числу относятся насыщенные нормальные основные карбоновые кислоты, одноатомные спирты и другие аналогичные или однозамещенные углеводороды. Молекулы этих веществ имеют вертикальную ориентацию при адсорбции. Бездипольные молекулы углеводородов ориентируются горизонтально относительно твердой поверхности. Такая ориентация характеризуется наиболее слабым взаимодействием молекул или его отсутствием.

К горизонтальной ориентации способны и полярно-цепные молекулы, имеющие на обоих концах полярные группы. Таковы, например, двухосновные жирные кислоты.

В случае расположения активного центра в середине цепи молекулы наблюдаются особые формы адсорбционного адаптирования молекул. Обе ветви цепи могут быть расположены под разными углами относительно нормали к поверхности, проходящей через активный центр молекулы. В конденсированных молекулярных рядах ветви углеродной цепи, очевидно, должны размещаться параллельно друг к другу, занимая вертикальное или наклонное положение.

Перечисленные виды ориентаций характерны для индивидуальных веществ, состоящих из простых по строению молекул.

В сложных смесях прежде всего селективно адсорбируются полярные молекулы. Такой процесс довольно сложен, так как при

этом происходит раздельная поверхностная кристаллизация полярных компонентов, имеющих молекулы различной длины и конфигурации.

В работе [92] при исследовании адсорбционных слоев полимеров, сформированных из разбавленных растворов, установлено изменение конформации адсорбированных молекул по мере возрастания степени покрытия поверхности, т. е. по мере роста величины адсорбции, а именно: если при небольших степенях покрытий молекулы адсорбируются многими сегментами, то с увеличением адсорбции доля связанных сегментов уменьшается и молекулы простираются в раствор в виде петель.

После заполнения всех активных центров на поверхности, т. е. после образования мономолекулярного слоя, при достаточной концентрации в жидкости полярных молекул формируются последующие ряды граничного слоя [7].

Граничный слой формируется в результате: 1) индукционного влияния поля твердой фазы через адсорбционный слой; 2) влияния собственного молекулярного поля адсорбционного слоя.

Существенно, что основные данные о граничном слое на контакте с твердой фазой получены рентгеноэлектронографическими методами и, следовательно, являются вполне объективными и точными.

Было установлено, что, например, капля жирной кислоты, отвердевшая при охлаждении, не имеет структуры, но на поверхности несет слой правильно ориентированных молекул толщиной до 10^4 нм. Трия удалось доказать наличие процессов ориентации молекул жирных кислот и в случае неполярного масла, содержащего растворенные в нем жирные кислоты, и нанесенного на поверхность металла. Им также установлено, что толщина ориентированных граничных слоев высокомолекулярных жирных кислот на поверхности металла может достигать 10 мкм.

Мурисон для граничных слоев вазелина, пицеина, жиров, сала, трипольмитина нашел общее для них расстояние между смежными CH_2 -группами, равное 0,256 нм.

На основании исследований были сделаны следующие выводы.

1. Все полярные вещества — нормальные жирные кислоты, спирты, эфиры, металлические мыла, растворы этих веществ в неполярном масле, а также и натуральные масла (например, касторовое) — способны к образованию на твердых поверхностях граничных слоев с правильно ориентированными молекулами.

2. Молекула одного и того же вещества на поверхности различных твердых тел имеет различную степень ориентации — от резко выраженной до почти полного ее отсутствия.

3. Степень ориентации пропорциональна длине цепи молекулы.

4. Процесс формирования граничных слоев идет во времени. Так, тонкая пленка минерального масла, содержащего 6% жирной кислоты, характеризовавшаяся вначале лишь слабой ориентацией молекул, через 14 дней была получена электрограмма полной ориентации [7].

5. Температура оказывает существенное влияние на степень ориентации молекул в граничном слое. Установлено, что для каждой граничной системы может быть указана характерная температура дезориентации.

Изучение ориентации полярных молекул на поверхности твердой фазы позволило уточнить некоторые электрические свойства.

Так, П. И. Лукирский и А. В. Ечистова [95] определили электрический момент молекулы стеариновой кислоты, который оказался равным $0,5 \cdot 10^{-19}$ CGSE. В. К. Плаксеевым методом измерения скачка межфазного потенциала была исследована миграция молекул граничных слоев жирной кислоты по поверхности полированной пластины. При этом в некоторых случаях отмечали периодические изменения потенциала, которые можно связывать с послойной ориентацией молекул граничного слоя [50].

С помощью дифрактометрического метода показано, что по мере приближения к твердой поверхности в водной пленке происходит перераспределение в расположении молекул воды [48]. Достаточно резкие максимумы указывают на образование на поверхности слюды тонкой пленки воды со структурой, приближающейся к кристаллической.

Структура граничных слоев при прочих равных условиях обусловлена физико-химическими свойствами образующих ее веществ. По А. И. Китайгородскому, в межмолекулярных взаимодействиях основную роль играет форма молекул, иначе говоря, их локальные микрополя, а не результирующие силовые направления. Межмолекулярные силы в полимолекулярных граничных слоях в большинстве случаев имеют физическую природу. Среди межмолекулярных связей физической природы особый интерес представляют водородные связи, энергия которых сравнительно велика (~ 10 ккал/моль). Этот вид связи составляет одну из неотъемлемых характеристик межмолекулярного взаимодействия молекул углеводородов. Такая связь наблюдается во всех агрегатных состояниях; она определяет многочисленные виды ассоциаций молекул.

Водородную связь между двумя молекулами осуществляет атом водорода, который, будучи химически связанным с одной молекулой (например, через гидроксил), одновременно взаимодействует с атомом кислорода другой молекулы. Это взаимодействие может осуществляться также с атомами железа, натрия, хлора, серы. Имеются также данные о способности водорода радикала СН образовывать водородную связь [7].

В работах [22, 131] для выяснения природы ньютоновского поведения жидкостей при течении в капиллярах были исследованы соединения, образующие Н-связи и не образующие их. Выяснено, что при течении жидкостей, образующих Н-связи, в стеклянных и кварцевых капиллярах наблюдается отклонение от закона Пуазейля при низких значениях градиентов напора. Было высказано предположение, что наблюдаемое отклонение связано со свойством полярных жидкостей образовывать молекулярные

пространственные структуры, обладающие некоторой величиной предельного напряжения сдвига. Это является следствием межмолекулярных связей.

Было обнаружено, что вода и некоторые другие полярные жидкости при конденсации насыщенных паров в широких капиллярах образуют аномальные модификации, имеющие повышенные вязкость и плотность и т. д. по сравнению с обычными жидкостями [164, 58, 165]. Авторы объясняют эти явления образованием структуры на основе водородных связей.

Следует различать двухфазные и трехфазные граничные системы. В первом случае жидкая фаза ограничивает лишь с одной твердой поверхностью, во втором — она заключена в щелевом пространстве между двумя поверхностями.

В последние два десятилетия систематическое изучение граничных слоев на поверхности тел проводилось в основном в лабораториях П. А. Ребиндера, Б. В. Дерягина, Г. И. Фукса, А. С. Ахматова, Ф. Боудена. Проблемами строения адсорбционных и граничных слоев полимеров на поверхности раздела с твердым телом в настоящее время занимается Ю. С. Липатов с сотрудниками [92—94].

Изучение свойств аномальных нефтяных пленок применительно к процессам разработки нефтяных месторождений ведется на кафедре физики Уфимского нефтяного института под руководством автора.

Физические свойства граничного слоя

Граничные слои жидкостей в зависимости от строения и физико-химических свойств твердого тела могут находиться в твердом и жидком состояниях. В связи с этим свойства граничных слоев изменяются в широких пределах: от свойств чисто вязких веществ, вязкопластичных, до свойств тел, имеющих упругость формы, а также и высочайшую механическую прочность (монослои карбоновых кислот), известную лишь для кристаллических тел алмазо-подобного строения.

В литературе существуют данные о физических свойствах граничных слоев. Так, Гарди неоднократно подчеркивал обнаруженную им очень высокую механическую прочность граничных слоев, способных выдерживать нагрузки в млн. г/см².

Одним из основных свойств граничного слоя является его толщина. Б. В. Дерягиным реализовано несколько вариантов метода интерференции поляризованных лучей для измерения толщин тонких слоев полярных жидкостей на поверхности стекла и металлов. Было установлено, что толщина граничного слоя для исследованных веществ около 0,1 мкм [39, 54].

Г. И. Фукс, исследуя свойства масел на приборе с плоскопараллельными дисками, установил, что толщина граничного слоя для исследованных масел равна 0,2—0,5 мкм [188].

Интересно отметить, что при добавлении к полярным жидкостям поверхностно-активных веществ толщина граничного слоя жидкости возрастает до 1 мкм [189].

Исследованиями [63] установлено, что толщина граничного слоя на контакте с твердой поверхностью для некоторых полимеров может достигать почти 10 мкм.

В работе [31] исследовано влияние твердой поверхности на надмолекулярные структуры в «сшитых» полимерах и найдено, что характер надмолекулярных структур определяется типом подложки и зависит от густоты пространственной сетки полимера. В этой работе впервые проведен послойный анализ на разных расстояниях от поверхности и показано, что по мере удаления от поверхности характер морфологии изменяется и наблюдается переход от мелкоглобуллярной плотноупакованной структуры к крупноглобуллярной структуре с агрегацией глобул. Влияние поверхности на надмолекулярные структуры распространяется на большое расстояние от поверхности. Лишь при удалении более чем на 160 мкм структура пленок, сформированных на твердой поверхности, становится аналогичной структуре в объеме.

Присутствие в жидкости поверхностно-активных веществ и повышение молекулярной массы составляющих компонентов жидкости увеличивают толщину граничного слоя.

Б. В. Дерягиным было показано [39], что структура граничного слоя полидиметилсилоксанов (ПМС) зависит от характера молекулярно-весового распределения (МВР). Так, у ПМС жидкостей с относительно узким интервалом МВР граничная фаза, толщина которой составляет 2,0—2,5 нм, имеет вязкость на порядок ниже, чем вязкость этой же жидкости в объеме [39]. Расширение МВР жидкостей приводит к появлению граничной фазы с повышенной вязкостью [99].

Понижение вязкости у ПМС с относительно узким МВР, как отмечалось в указанных работах, может быть следствием нарушения конформационного равновесия жидкости в поле сил поверхности твердой фазы. При этом макромолекулярные клубки разворачиваются в плоскости подложки, что обеспечивает легкое скольжение слоев жидкости по плоскостям скольжения. Граничный слой при этом имеет общие черты с состоянием вещества в жидких кристаллах [54], обладая элизотропией в направлении нормали к плоскости ориентации и параллельно ей.

Повышение вязкости жидкостей в граничном слое с широким МВР вызывается адсорбцией высокомолекулярного компонента на границе раздела фаз жидкость — твердое тело.

Г. И. Фукс при исследовании свойств масел установил [188, 190], что в целом вязкость масел в граничных слоях выше, чем в объеме, в 10—15 раз, граничный слой по свойствам может быть разделен на две части: первая — упруговязкий слой у твердой поверхности; вторая — слой с повышенной вязкостью, т. е. осуществляется постепенный переход от жидкости в объеме к жидкости в граничном слое.

При напряжении, равном пределу текучести $\theta_{\text{пр}}$, между кристаллическими плоскостями граничного слоя возникает пластическое течение.

Б. В. Дерягин определил предел текучести граничных слоев в системе стеклоаминовая кислота — порфирин [56]. Для подобной системы $\theta_{\text{пр}}$ оказался порядка нескольких $\text{г}/\text{см}^2$.

А. С. Ахматовым показано, что предел текучести, являющийся функцией толщины граничного слоя [7], очень быстро увеличивается с уменьшением толщины слоя.

П. В. Бриджеменом установлено, что с увеличением внешнего давления $\theta_{\text{пр}}$ иногда возрастает в тысячу раз [24].

Очевидно, под действием давления граничный слой образует более плотную упаковку, пластическое течение которой наступает при большем тангенциальном напряжении по сравнению с исходным состоянием слоя.

Рассматривая процессы пластического течения граничных слоев, следует иметь в виду особую группу явлений, изученных в лабораториях П. А. Ребиндера [155]. В этих исследованиях было показано, что предел текучести, измеренный для системы двух металлических поверхностей, разделенных тонким слоем полярной жидкости, не возрастает, а снижается с увеличением давления. Это явление было объяснено «пластификацией» поверхностных слоев металла молекулами среды. Под этим термином подразумевается проникновение активных молекул среды через микротрещины в тончайший поверхностный слой металла, толщиной $0,1 \text{ мкм}$, что приводит к понижению предела текучести металла.

При действии на граничный слой тангенциальных внешних сил, монотонно возрастающих от нуля, в граничном слое, как упругом теле, возникает упругая деформация сдвига, переходящая в пластическое течение.

В работе [7] было экспериментально выяснено, что сдвиг имеет трансляционно скачкообразный характер. Разрушение граничных слоев при сдвиге наблюдается лишь при большой толщине граничного слоя. Пластическое течение граничных слоев в большей или меньшей степени затруднено и переходит в скольжение; граничный слой разделяется на две части, скользящие одна относительно другой. Возникновение такого процесса является специфическим свойством граничных слоев.

В работах [13, 152] предложен резонансный метод измерения модуля сдвига жидкостей. Исследуемая жидкость в виде тонкой пленки находилась между пьезокварцем и призмой из плавленого кварца. Измерялся сдвиг резонансной частоты пьезокварца при различных толщинах исследуемой пленки. Авторы считают, что возрастание резонансной частоты колебательной системы доказывает существование сдвиговой упругости у прослойки жидкости, так как если бы действовали только разрушающие (диссипативные) силы, например силы внутреннего трения, то резонансная частота могла бы только уменьшаться. Результаты эксперимента доказывают существование вполне измеримых данным методом

модулей сдвиговой упругости у всех исследованных жидкостей (бензол, спирты, четыреххлористый углерод, ацетон, вода) на относительно низких частотах. Считается, что сдвиговая упругость могла бы проявиться только при значительно более высоких частотах, порядка 10^{10} Гц. Период релаксации τ оказался много больше, чем принимается обычно в жидкостях.

Эти данные хорошо согласуются с результатами других исследований [7, 58, 165].

Таким образом, многочисленными исследованиями установлено, что граничные слои полярных жидкостей находящихся в среде действия поверхностных сил, обладают особыми механическими свойствами по сравнению со свойствами этих жидкостей в объеме, что является следствием их иной надмолекулярной структуры.

Контакт жидкости с твердой фазой приводит к изменению в граничном слое не только механических свойств.

В граничных слоях индивидуальных органических кислот насыщенного ряда наблюдаются нелинейные вольт-амперные характеристики и кулон-вольтные характеристики с гистерезисной петлей, свойственные сегнетоэлектрикам, имеющим доменную структуру, а также аномально высокая проводимость, соответствующая по порядку величины нижнего предела проводимости у металлов.

В работах [58, 148] показано, что граничные слои нитробензола у поверхностей стекла или кварца имеют теплоемкость меньшую, чем нитробензол в объеме. Нанося слой различной толщины и используя калориметрические измерения, авторам удалось определить теплоту перехода граничной фазы в объемную. Этот переход происходит постепенно, послойно, при повышении температуры и сопровождается уменьшением толщины граничного слоя. Теплота перехода при этом возрастает от 2 до 3 кал/г.

Б. В. Дерягин и Грин-Келли [40, 70] обнаружили явление двойного лучепреломления в граничных слоях воды и, следовательно, оптическую анизотропию тонких слоев воды, содержащихся в набухающем водном растворе Na-замещенном монтмориллоните. Разность показателей преломления была значительно больше, чем мог бы дать эффект Керра. Впоследствии удалось обнаружить двойное лучепреломление в граничных слоях нитробензола вблизи активированной поверхности стекла.

Таким образом, было установлено, что под действием поля твердой фазы формируются граничные слои жидкости со свойствами, значительно отличающимися от свойств жидкости в объеме.

Методы исследования свойств граничного слоя

Поскольку теория граничного слоя находится в стадии разработки, необходимо проведение широкого комплекса экспериментальных исследований по изучению особенностей строения и свойств этих слоев.

Рассмотрим основные методы, нашедшие применение в экспериментальных исследованиях тонких слоев жидкости на твердых поверхностях.

Механические — составляют наиболее обширную группу методов исследования граничных слоев жидкости, так как их механические свойства непосредственно связаны со строением аномальных слоев и действующими на них молекулярными силами. Именно из-за тесной связи со структурой механические (реологические) параметры получили в физико-химической механике название структурно-механических.

Механические методы по характеру создаваемой деформации разделяются на статические, кинетические и динамические.

Статические методы исследования позволяют оценить такие важные параметры граничных слоев, как прочность, упругость, толщина. Исследования свойств граничных слоев этими методами сопряжены с изменениями структуры, а следовательно, и свойств изучаемых образцов вследствие больших механических напряжений, возникающих в граничных слоях. Все это затрудняет и делает неоднозначной интерпретацию экспериментальных данных.

Из кинетических методов изучения граничных слоев жидкостей широкую известность получил метод сдувания [75], позволяющий построить профиль скоростей в граничном слое и таким образом установить зависимость вязкости жидкости от расстояния до твердой подложки

$$\eta = \frac{H}{2} \frac{\Delta P}{\Delta h} \tau \approx \frac{dy}{dx}, \quad (28)$$

где H — ширина щели; $\Delta p/\Delta h$ — градиент давления воздуха; τ — продолжительность сдувания.

Экспериментальными исследованиями [13] было установлено, что профиль скоростей для очищенного вазелинового масла строго прямолинейный и объемное значение вязкости сохраняется вплоть до толщины слоя порядка 10^{-7} см.

При исследовании некоторых органических жидкостей (дибутилфталат, бензотрон и т. п.) метод сдувания позволил установить различие в структуре граничных слоев и объемной жидкости. Переход от объемной жидкости к граничному слою иногда происходит скачкообразно, подобно фазовому переходу первого рода, но при определенной толщине. В этом видна уникальность этого абсолютного метода исследования свойств граничных слоев, прецизионность которого значительно повысилась благодаря применению в эллипсометрии газового лазера [52].

К сожалению, применение этого интересного метода к летучим жидкостям затруднено.

Достаточно широкое применение получил метод плоскопараллельных дисков, предложенный Г. И. Фуксом [188]. Сущность его заключается в том, что при сближении двух плоскопараллельных поверхностей происходит вытеснение заключенного между ними слоя вещества. Исследование кинетики и динамики этих процессов может быть использовано для характеристики механических свойств вещества, заключенного между твердыми поверхностями.

К кинетическим методам относятся также фильтрационные методы исследования тонких слоев жидкости. Исследования [130], проведенные на тонких кварцевых капиллярах, установили существование предельного напряжения сдвига для граничных слоев и объемной воды.

В работе [113] предложен фильтрационный метод для изучения двух разных граничных слоев нефти. По фильтрационной характеристике течения неполярной жидкости (очищенное вазелиновое масло) определяли раскрытие щели, в которой шла фильтрация. Вазелиновое масло затем заменяли нефтью. После установления постоянного расхода нефть вновь заменяли неполярной жидкостью. Сопоставление результатов расхода вазелинового масла до фильтрации нефти и после нее позволило определить разницу в раскрытии щели, а следовательно, толщину граничного слоя нефти при данных градиентах давления и температуре.

Динамические методы весьма перспективны для изучения свойств граничных слоев. Они позволяют быстро и точно определить параметры, характеризующие структурно-механические свойства граничных слоев жидкостей такие, как динамический модуль сдвига, тангенс угла механических потерь, вязкость и т. п.

К достоинствам динамических методов относится и то, что при работе в линейной области деформирования не происходит изменения структуры граничной фазы.

Впервые исследования особых свойств аномальных слоев жидкостей методом свободных колебаний были проведены Б. В. Дерягиным [53] и А. С. Ахматовым [7].

Дальнейшим развитием динамических методов явились исследования граничных слоев, описанных в работах [13, 152].

Для исследования сдвиговой упругости [13] использовали ультразвуковой метод на пьезокварцевом резонаторе x — среза в форме бруска с прямоугольным сечением. Эффективный модуль сдвига жидкости G' , измеряемый по возрастанию резонансной частоты пьезокварца, контактирующего в горизонтальной боковой поверхности с пленкой жидкости толщиной H , накрытой кварцевой накладкой, определяют соотношением

$$G' = \frac{4\pi^2 M f \Delta f H}{s}, \quad (29)$$

где M — масса пьезокварца; f — резонансная частота; Δf — сдвиг резонансной частоты; s — площадь основания накладки.

Это уравнение справедливо при условиях, когда модуль сдвига жидкостей много меньше модуля сдвига кварца; толщина жидкости прослойки $H \ll \lambda$ — длины сдвиговых волн в жидкости, а также при диссиликативных силах, когда модуль сдвига принимает комплексное значение, подразумевая под Δf^* комплексный сдвиг частоты:

$$\Delta f^* = \Delta f' + i\Delta f'', \quad (29')$$

где $\Delta f'$ — действительный сдвиг частоты; $\Delta f''$ — изменение затухания.

ния колебательной системы под влиянием диссипативных сил в жидкой прослойке. Минимальный сдвиг частоты можно определить по изменению ширины резонансной кривой пьезокварца.

Кинетику формирования граничного слоя позволяют проследить эксперименты Мэзона, исследовавшего явление прохождения ультразвуковых импульсов через контакт твердых тел с граничными слоями и без них.

Электрические методы довольно широко применяют для получения данных о строении двойного электрического слоя и о наличии граничной фазы на основе исследования электроповерхностных аномальных свойств жидкостей (электропроводность, диэлектрические потери и проницаемость, электрокинетические явления и т. п.).

Впервые применение электрического поля для изучения смазочной способности масел было предпринято Фивесом и Клюге.

Использование электромагнитного поля явилось дальнейшим развитием электрических методов для исследования граничных слоев жидкостей [51].

Известен метод снятия статических вольт-амперных характеристик при исследовании граничных слоев масел в узлах трения, работающих в режиме граничной смазки. Более эффективным явились применение метода динамических вольт-амперных характеристик в исследовании свойств граничных фаз. Переменное поле не оказывает ориентирующего влияния на граничный слой. Это является преимуществом переменного поля [51].

Результаты исследований кулон-вольтных и вольт-амперных характеристик слоев органических жидкостей между металлическими электродами выявили сегментно-электрические свойства и доменную структуру граничных слоев органических жидкостей. Кроме того, было установлено, что смазка, граничные слои которой имеют лучшую проводимость и сохраняют эти свойства при больших толщинах, формирует более прочные граничные слои.

Нелинейность вольт-амперных характеристик обусловлена поверхностными свойствами фаз, разным типом проводимости в поверхностном слое и в массе вещества.

Исследования по электропроводности тонких пленок воды проводили М. С. Мецик, Л. М. Голубь, Л. А. Шерманов [125].

Метод исследования диэлектрической проницаемости граничных слоев жидкостей на твердых поверхностях основан на том, что молекулы жидкости в поле твердой поверхности в значительной степени лишены свободной переориентации даже в полях невысоких частот, что приводит к выражению дипольно-ориентационной поляризации в пленке жидкости по мере ее утончения [125].

Д. А. Фридрихсбергом был предложен метод изучения граничных слоев на основе исследования электрохимических явлений в связи с комплексным изучением паст микрокристаллов (BaSO_4) [186].

Из оптических методов наиболее известным является микронтерференционный метод Перрена [196], усовершенствованный

Б. В. Дерягиным, С. А. Титиевской [60] и А. Д. Шелудко [195].

Достоинством этого метода является его универсальность. Он позволяет проводить исследования толщины граничных слоев жидкостей на подложках, пленок одной жидкости в другой [195] и свободных («двусторонних» по П. А. Ребиндера) пленок [205].

Другой метод исследования граничных слоев и фаз основан на эллиптической поляризации тонкой пленкой жидкости падающего линейно-поляризованного света и снятии изотерм полимолекулярной адсорбции [40]. Метод довольно сложен в использовании и применим пока только к равновесным пленкам. Однако он позволяет проводить измерение толщин предельно тонких слоев.

Весьма интересным является метод молекулярного зонда, основанный на зависимости спектра флуоресценции люминофора от химической и физической природы изучаемой среды [90]. Это позволяет, принимая во внимание большую чувствительность метода, исследовать плотность очень тонких слоев на твердых подложках.

Радиометрические методы в последнее время стали применять для изучения структурных изменений граничных слоев жидкостей в поле твердой поверхности. К ним относятся прямые структурные методы дифракции рентгеновских лучей, радиационные методы и ИКС-, ЯМР-методы.

С помощью этих методов была установлена особая структура граничных слоев в лиофильных системах [67]. Однако пока эти методы применимы для исследования структуры простых однородных жидкостей.

Анализ указанных методов показал, что для исследования свойств граничного слоя нефти на контакте с нефтевмещающими породами наиболее применимы механические. Нами были разработаны и применены следующие методы: 1) плоскопараллельных дисков; 2) резонансный; 3) центробежного поля; 4) капиллярного давления. Первые два позволяют проводить исследования только на полированных поверхностях, последние два — на среде. В целом все эти методы охватывают широкий круг объектов и разнообразных условий формирования граничных слоев.

Метод плоскопараллельных дисков

Одним из наиболее универсальных и точных методов исследования граничных слоев является метод плоскопараллельных дисков [188, 190].

Он основан на исследовании кинетики вытеснения исследуемой жидкости из узкого зазора между двумя плоскопараллельными дисками. Для вязкой однородной жидкости этот процесс можно описать уравнением Стефана — Рейнольдса [188]:

$$t = \frac{3\pi\eta R^4}{4F} \left(\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} \right), \quad (30)$$

где h и h_0 — расстояние между дисками; F — сила сжатия; t — время изменения расстояния (сближения или удаления) между дисками.

Если разница между h и h_0 достаточно велика, то уравнение (30) упрощается

$$t = \frac{3\pi\eta R^4}{4Fh^2}, \quad (31)$$

откуда $h \approx 1/\sqrt{t}$.

Из формулы (31) следует, что: 1) время разъединения (отлипания) дисков ($t_{\text{от}}$) пропорционально вязкости; 2) произведение $t_{\text{от}}$ на величину требуемого давления удельной силы отлипания $\sigma = \frac{F}{S}$ имеет размерность динамической вязкости; 3) при действии равных сил F время разъединения дисков ($t_{\text{от}}$) равно времени их сближения (контакта) ($t_{\text{п}}$), откуда безразмерное отношение

$$x = \frac{t_{\text{от}}\sigma_{\text{от}}}{t_{\text{п}}\sigma_{\text{п}}} = 1,$$

где $\sigma_{\text{п}}$ — давление, прижимающее диски друг к другу.

Таким образом, возможность характеристики механических свойств вещества, приобретенных им в граничном состоянии, основывается на регистрации отклонений от формулы Стефана — Рейнольдса.

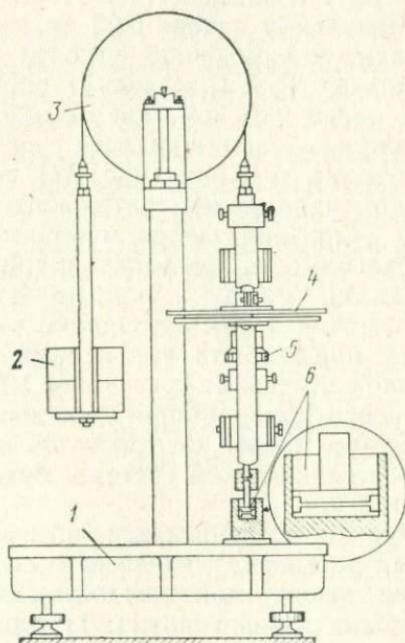


Рис. 31. Схема прибора с плоскопараллельными дисками

Экспериментальная установка состоит из прибора с плоско-параллельными дисками (рис. 31), термостатирующего устройства, автоматического цифрового моста Р-589 [136, 105].

Прибор смонтирован на массивной плате 1, установленной на металлическом столе, покоящемся на специальном демпфирующем фундаменте. Основную деталь прибора составляют два зеркально-полированных диска 6. Нижний диск фиксирован жестко, а верхний — по сфере связан с подвижным штоком; контактная поверхность сферы обработана до 13-го класса чистоты. К штоку прикреплена обкладка выносного конденсатора 4; вторая его обкладка может перемещаться относительно стойки прибора с помощью микрометрического винта 5. Система нагружения состоит из крутых весов 3, противовеса с грузами 2, соединенного со штоком гибкой нерастягивающейся лентой. Заданная нагрузка на верхний диск создается уменьшением грузов противовеса на величину этой нагрузки и силы трения системы. Микрометрический винт 5 позволяет регулировать диапазон изменения емкости независимо от толщины слоя жидкости, находящейся между зеркально-полированными дисками.

Преимущество выносного конденсатора состоит в том, что диэлектрическая проницаемость воздуха постоянна, площадь обкладок выносного конденсатора во много раз превышает площадь зеркально-полированных дисков. Это позволяет повысить точность измерений.

Простые расчеты показывают, что при радиусе измерительного диска 10 и начальном зазоре 0,05 см изменение расстояния на 0,01 мкм приводит к изменению емкости на 0,01 пФ. Цифровой автоматический мост Р-589 позволяет определить емкость с погрешностью не более 0,01 пФ. Таким образом, погрешность в определении толщины слоя жидкости не превышает 0,01 мкм.

По тарировочному графику (рис. 32) величину изменения емкости между обкладками измерительного конденсатора переводят в величину изменения зазора между зеркально-полированными дисками. Зависимость емкости измерительного конденсатора от величины зазора между зеркально-полированными дисками носит гиперболический характер. Однако в диапазоне 510—470 пФ эта зависимость может быть аппроксимирована прямой линией. Погрешность такой замены не превышает 1%.

Чувствительность прибора при исследовании вытеснения жидкости из зазора при малых нагрузках не изменится при условии, что сила трения механической системы будет значительно меньше выбранной нагрузки.

При подготовке к эксперименту чрезвычайно важным являются правильная установка дисков в начальном положении и заполнение зазора испытуемой жидкостью. Устанавливая диски, необходимо выполнять два условия: 1) горизонтальность нижнего диска и 2) параллельность поверхностей дисков.

Результаты экспериментов показали, что возможны три случая неправильной установки дисков в рабочее положение. Ошибки

установки во всех случаях связаны с углами α и β (рис. 33). Величина угла α зависит от равномерности затяжки шарового шарнира (см. рис. 32).

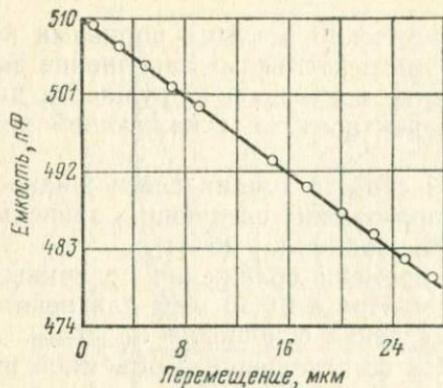


Рис. 32. Тарировочный график для перевода изменения емкости между обкладками измерительного конденсатора в изменение зазора между дисками

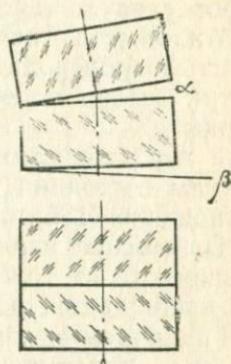


Рис. 33. Возможные варианты неправильной установки дисков в рабочее положение

При наличии угла β (см. рис. 33) система имеет две степени свободы. Жидкость, попадая в зазор, уменьшает силу трения между рабочими дисками и вся механическая система сдвигается вниз. Это приводит к перемещению нулевой точки (диски прижаты без жидкости заданной нагрузкой) в отрицательный зазор. Уход нулевой точки был проверен на изооктане и очищенном медицинском вазелиновом масле — жидкостях, практически не дающих граничных слоев. Показатели перемещения нулевой точки при угле $\beta=10'$ и удельной нагрузке вытеснения, равной $30 \text{ гс}/\text{см}^2$, в изооктане следующие.

Номер опыта	1	2	3	4	5	6
Емкость, пФ:						
без жидкости	510.35	510.00	509.70	510.02	509.85	510.05
в изооктане	510.57	510.12	509.91	510.31	510.04	510.24
Изменение зазора, мкм	-0,23	-0,12	-0,22	-0,30	-0,20	-0,20

Средняя величина ухода составляет $-0,21 \text{ мкм}$, что значительно превышает погрешность измерений.

Далее нижний рабочий диск приводят в горизонтальное положение ($\beta < 30'$) установочными винтами (см. рис. 31). Горизонтальность установки проверяли уровнем с ценой деления $1'$. В этом случае уход нулевой точки в отрицательный зазор не превышал погрешности измерений (см. ниже).

Номер опыта	1	2	3	4	5
Емкость, пФ:					
без жидкости	510.05	510.10	509.62	509.68	509.78
в изооктане	510.08	510.08	509.68	509.65	509.80
Изменение зазора, мкм	-0,03	+0,02	-0,06	+0,03	-0,02

Зазор следует заполнять постепенно, малыми порциями исследуемой жидкости, так как при «моментальном» заполнении зазора жидкостью происходит стягивание контура по окружности дисков и внутри зазора остается пузырек воздуха, искажающий результаты опыта.

Для характеристики особых свойств тонких слоев жидкости в граничном состоянии были использованы следующие зависимости и соотношения [186] параметров, входящих в (31):

1. Отношение измеренного времени сближения величины $t_{\text{эксп}}$ в зависимости от толщины слоя. При $h < 0,30$ мкм для некоторых масел наблюдается резкое увеличение отношения $t_{\text{эксп}}/t_{\text{теор}}$.

2. Граничная вязкость η_g или ее отношение к объемной вязкости $\eta_g/\eta_{\text{об}}$ пропорциональны $t_{\text{эксп}}/t_{\text{теор}}$. С уменьшением толщины граничного слоя η_g быстро увеличивается и может превышать объемную вязкость в 10—15 раз.

3. Произведение ($t_{\text{опт}} \sigma_{\text{опт}}$) имеет размерность динамической вязкости, поэтому $\Psi = t_{\text{опт}} \sigma_{\text{опт}} / \eta$ безразмерно. Этот параметр (названный Г. И. Фуксом «граничным загущением») также был использован для характеристики граничных слоев. Величина Ψ быстро возрастает с увеличением времени t_p нахождения слоя между дисками при заданном давлении.

На рис. 34 показана зависимость толщины зазора h между дисками от продолжительности контакта дисков в различных жидкостях. Из рис. 34 видно, что для чистых углеводородных жидкостей существует линейная зависимость $h = f(t)$ в соответствии с уравнением (31). Эта же зависимость наблюдается в начальный период и для углеводородов, содержащих ПАВ, т. е. когда зазор между дисками велик. Однако в дальнейшем скорость вытеснения жидкости падает и в конечной стадии равна нулю. По таким кривым (см. рис. 34) можно определить толщину граничного слоя, соответствующую началу отклонения от линейной зависимости $h = f(\sqrt{t})$, и толщину остаточной части этого слоя, соответствующей заданной нагрузке. Таким образом, метод плоскопараллельных дисков позволяет измерить общую толщину граничного слоя жидкости, а также толщину его подвижной и остаточной частей.

Кроме того, метод плоскопараллельных дисков позволяет определить вязкость жидкости в зазоре между дисками.

Из законов теории вероятностей и математической статистики установлено, что кривые вытеснения жидкости из зазора описываются экспоненциальным уравнением

$$h(t) = h_0 \exp(-kt^n), \quad (32)$$

где $h(t)$ — величина зазора между сближающимися дисками в мо-

мент времени t ; h_0 — величина зазора при $t=0$; k и n — параметры, определяемые из экспериментальных данных вытеснения жидкости из зазора.

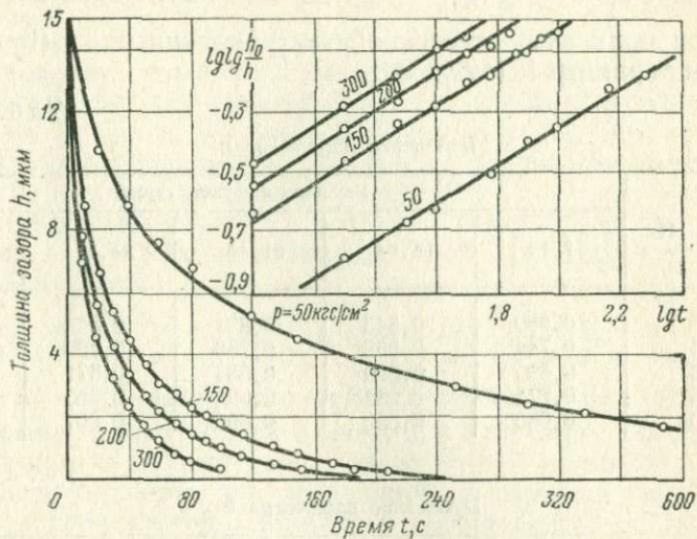


Рис. 34. Кинетика вытеснения ньютоновской жидкости из узкого зазора распределенной нагрузкой
 h_0 — величина зазора в момент времени; h — текущий зазор

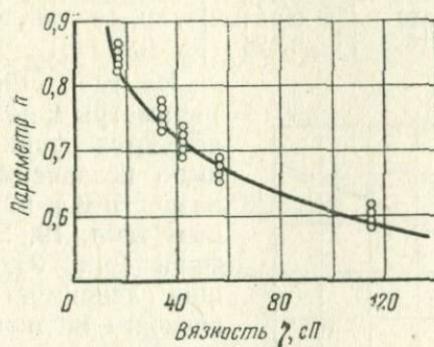


Рис. 35. Зависимость параметра h от вязкости жидкости

Уравнение (32) можно представить в безразмерном виде

$$\frac{h}{h_0} = e^{-kt^n}.$$

Тогда

$$\lg \lg \frac{h}{h_0} = \lg (k \lg e) + n \lg t,$$

т. е. наклон прямой $\lg \lg \frac{h_0}{h} - \lg t$ должен быть равен n (табл. 19), а отрезок ординаты, отсеченной экстраполяцией ее ($\lg t=0$) определяет параметр k (табл. 20).

Таблица 19

Изменение параметра n

Вязкость, сП	Удельная нагрузка, гс/см ²				
	7,14	14,28	21,42	28,57	42,84
16,5	0,860	0,845	0,831	0,852	0,824
33,4	0,744	0,808	0,788	0,750	0,792
41,3	0,690	0,669	0,683	0,671	0,704
55,8	0,674	0,662	0,654	0,653	0,684
115,8	0,630	0,620	0,600	0,597	0,583

Таблица 20

Изменение параметра k

Вязкость, сП	Удельная нагрузка, гс/см ²				
	16,5	33,4	41,3	55,8	115,8
7,14	0,049	0,066	0,062	0,056	0,058
14,28	0,107	0,101	0,106	0,092	0,099
21,42	0,138	0,145	0,132	0,120	0,135
28,57	0,161	0,164	0,159	0,155	0,165
42,84	0,186	0,198	0,212	0,202	0,199

Из табл. 19, 20 следует, что параметры k и n , вообще говоря, являются функциями двух взаимно независимых переменных: вязкости η и нагрузки p . По данным табл. 19, 20 построены графики (рис. 35, 36), показывающие зависимость параметра n от вязкости жидкости и параметра k от нагрузки.

Зависимость $n=f(\eta)$ аппроксимировали уравнением $n=a\eta^b$.

Зависимость $k=f(p)$ аппроксимировали уравнением $k=a_1 p^{b_1}$; значения коэффициентов a , b , a_1 и b_1 определяли по методу наименьших квадратов.

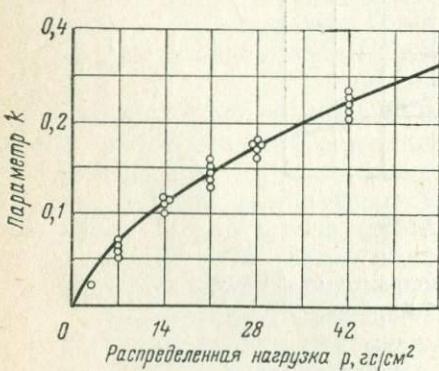


Рис. 36. Зависимость параметра k от нагрузки

Таким образом, метод плоскопараллельных дисков позволяет определить общую толщину и вязкость жидкости в слое.

Резонансный метод

Этот метод исследования вязкоупругих свойств жидкости позволяет проводить измерения на звуковых частотах в широком интервале температур и скоростей сдвига при фиксированной, постоянной во времени, величине рабочего зазора. Это позволяет проводить моделирование процесса формирования граничного слоя жидкости на контакте с твердой фазой [5].

Механический импеданс Z_m , использованный в приборе колебательной системы, в комплексном виде можно представить, согласно [50], уравнением

$$Z_m = \frac{bG''}{\omega} + R_m^0 + j \left(\omega M - \frac{k_0}{\omega} - \frac{bG'}{\omega} \right), \quad (33)$$

где G' и G'' — соответственно действительная и мнимая составляющие комплексного модуля сдвига; ω — круговая частота; R_m^0 — действительная часть импеданса, обусловленная колебанием подвижной части прибора, при воздушном заполнении зазора; k_0 — упругость колебательной системы; b — формфактор образца исследуемой жидкости, определяемый из выражения

$$b = sh^{-1} \quad (34)$$

(s и h — площадь и величина зазора).

Известно [13], что на резонансной частоте мнимая составляющая механического импеданса становится равной нулю, а сила и скорость совпадают по фазе. Реакция системы при этом определяется только величиной модуля потерь G'' и потерями в воздухе R_m^0 . Следовательно, уравнение (33) примет вид

$$Z_m = \frac{bG''}{\omega} + R_m^0, \quad (35)$$

так как

$$\omega M - \frac{k_0}{\omega} - \frac{bG'}{\omega} = 0. \quad (36)$$

Преобразуя (36), его можно записать

$$\omega^2 - \frac{k_0}{M} - \frac{bG'}{M} = 0. \quad (37)$$

В этом уравнении второй член представляет круговую частоту системы при воздушном заполнении зазора, т. е.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{M}}. \quad (38)$$

Тогда из (37) получим

$$G' = \frac{4\pi^2 M h}{s} f (\Delta f - \Delta f_0). \quad (39)$$

Исходя из уравнения (35) имеем выражение для действительной части механического импеданса:

$$R_m = \frac{bG''}{\omega} + R_m^0. \quad (40)$$

Отсюда, согласно [5], выражение для модуля вязких потерь исследуемой жидкости можно записать

$$G'' = \frac{4\pi^2 M h}{s} f (\Delta f - \Delta f_0), \quad (41)$$

где Δf и Δf_0 — ширина резонансной кривой при колебаниях подвижной части прибора, когда зазор заполнен жидкостью и воздухом соответственно.

Комплексную динамическую вязкость, равную вязкости жидкости при скорости сдвига, равной круговой частоте, рассчитывают согласно [50] по формуле

$$\eta = \frac{1}{\omega} [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2}. \quad (42)$$

При выводе выражений (39), (41), (42) предполагалось, что масса жидкости, находящейся в зазоре, пренебрежимо мала по сравнению с массой колебательной системы, а упругость системы достаточно велика ($\frac{m}{M} \ll 1$; $k_0 = 9,71 \cdot 10^6$ дин/см).

При этом нет необходимости требовать выполнения условия $\operatorname{tg} \theta \ll 1$, так как острый резонанс имеет место при $R_m \ll \frac{k_0}{\omega}$, что

позволяет изучать образцы как с высокими, так и с низкими потерями.

Таким образом, предложенная методика позволяет определить параметры граничного слоя исследуемой жидкости: модуль упругости G' и модуль потерь G'' и вязкость, а также зависимость ее от максимальной амплитуды скорости сдвига.

Экспериментальная установка (рис. 37) состоит из звукового генератора 1, измерителя частоты 2, измерителя амплитуды колебания — электронного милливольтметра 3, усилителя электрических сигналов 4 и прибора для определения реологических свойств

Рис. 37. Схема прибора для определения свойств жидкости в узких зазорах

жидкости 5, находящейся в фиксированном узком зазоре. Собственно прибор, размещенный в воздушном термостате 10, состоит из двух пластин 6 и 7 диаметром 30 мм, жестко связанных с механической колебательной системой, обеспечивающей строгую параллельность перемещения пластин. В качестве пластин используют кварцевые диски с поверхностями, полированными до 14-го класса чистоты. Параллельность пластин проверяют по интерференционной картине. При необходимости изучения граничных слоев на контакте с другими поверхностями одна из пластин (нижняя) может быть заменена диском из материала другой природы (металл, мрамор и т. д.). Величину зазора изменяют тангенциальным перемещением нижней пластины 7 с помощью микрометрической подачи. Под действием электрического преобразования колебаний 8 верхняя пластина 6 приходит в гармоническое колебательное движение в плоскости xy . Амплитуду колебаний ширину полосы пропускания и резонансную частоту определяют электронным милливольтметром и частотомером. Датчиком служит биморфный пьезоэлемент 9. Осциллограф 11 применяют для визуального контроля формы колебаний механической системы прибора. Величину зазора контролируют по смещению полос, а параллельность перемещения поверхностей пластин — по расположению и числу полос. Контрольными экспериментами установлено, что движение верхней пластины в плоскости при амплитудах до 0,05 мм заметно не изменяет (по интерференции) параллельность рабочих поверхностей пластин. Таким образом, обеспечивается простой сдвиг слоя жидкости в зазоре.

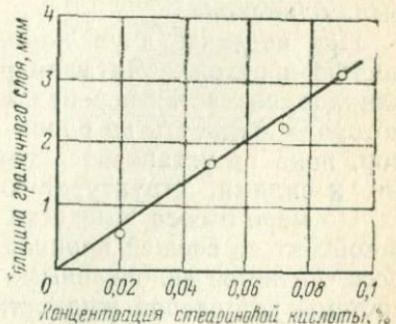
Опыты с глубоко очищенным медицинским вазелиновым маслом показали, что оно не образует граничных слоев. Это совпадает с ранее полученными результатами [55] и служит подтверждением предложенного метода.



Рис. 38. Зависимость сдвига резонансной частоты с увеличением концентрации стеариновой кислоты (вес. %) в вазелиновом масле

1 — 0,002; 2 — 0,05; 3 — 0,07; 4 — 0,1

Рис. 39. Зависимость толщины граничного слоя от концентрации стеариновой кислоты в вазелиновом масле



При исследовании [138] растворов стеариновой кислоты в вазелиновом масле было обнаружено появление сдвига резонансной частоты, величина которого возрастала с увеличением концентрации раствора (рис. 38). Следует подчеркнуть, что вязкости чистого вазелинового масла в объеме [138] и растворов в нем стеариновой кислоты почти одинаковы.

Толщина граничного слоя, определяемая экстраполяцией линейных участков кривых (см. рис. 38), оказалась в первом приближении пропорциональной концентрации раствора кислоты (рис. 39), но такая зависимость, по-видимому, не соблюдается при очень низких (ниже критической концентрации мицеллообразования — ККМ) и высоких концентрациях. Абсолютная величина толщины граничного слоя, измеренная описанным методом, в 4 раза больше, чем значения, полученные для тех же систем с помощью плоскопараллельных дисков [136, 105]. Это, вероятно, можно объяснить тем, что в резонансном методе зазор фиксирован и жидкость не нагружена, в то время как в приборе с плоскопараллельными дисками жидкость находится под нагрузкой. Это приводит при движении дисков к развитию в центральной области дисков высокого давления, и течение жидкости в узком зазоре происходит с высоким градиентом скорости [136].

Метод капиллярного давления

Сущность метода [118] заключается в том, что систему капилляров одного радиуса помещают в исследуемую углеводородную жидкость. По истечении времени, необходимого для завершения адсорбционных процессов и формирования граничного слоя, капилляры извлекают и приводят в контакт с другой системой капилляров, не бывшей в жидкости. Из-за разности капиллярных давлений происходит переток, т. е. отсос жидкости из первой системы во вторую. При этом необходимо, чтобы материал капиллярных систем был одним и тем же, а также смачиваемость их была одинакова.

При контакте двух капиллярных систем (насыщенной жидкостью и сухой), учитывая разные величины диаметром поровых каналов, создается перепад капиллярных давлений, под действием которого жидкость из одной системы перетекает в другую до тех пор, пока не установится равновесие между капиллярными силами и силами, структурирующими жидкость в граничном слое.

По мере отсоса жидкости из капиллярной системы ее приводят в контакт со свежей порцией капиллярной системы отсоса. Процесс считается законченным, когда на свежей порции капиллярной системы нет следов жидкости. Исходя из предположения полного смачивания твердой фазы жидкостью ($\cos \theta = 1$), на основе уравнения Лапласа о дополнительном давлении под искривленной поверхностью жидкости можно записать:

$$\text{grad } p = \frac{2\sigma}{L} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right), \quad (43)$$

или

$$\operatorname{grad} p = \frac{2\sigma}{L} \frac{\Delta R}{R_1 R_2},$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости; L — длина капиллярной системы, насыщенной жидкостью; R_1 — средний радиус пор капиллярной системы, насыщенной жидкостью; R_2 — средний радиус пор капиллярной системы — отсоса.

Предположим средний радиус пор капиллярной системы, насыщенной жидкостью, 10 мкм, а капиллярных систем отсоса — 9 мкм, 8 мкм и т. д. При условии $\cos \theta = 1$ градиент давления вытеснения, рассчитанный по формуле (43), следующий:

Средний радиус пор капиллярной системы отсоса,

мкм 9 8 7 6 5

Градиент давления вытеснения, $(\text{kgs}/\text{cm}^2)/\text{m}$ 0,011 0,025 0,043 0,067 0,1000

Таким образом, можно построить зависимость $h=f(\operatorname{grad})$ в области весьма малых значений градиента давления вытеснения, которая характеризует прочность граничного слоя жидкости на сдвиговое разрушение.

Средняя толщина граничного слоя жидкости определяется по формуле

$$h = \frac{P_2 - P_1}{\rho s}, \quad (44)$$

где P_1 и P_2 — соответственно массы образцов сухого и содержащего гранично-связанную жидкость; ρ — плотность жидкости; s — поверхность зерен исследуемого образца пористой среды.

Поясним методику проведения опыта на конкретном примере. Если пористой средой, для которой необходимо определить величину остаточной части граничного слоя углеводородной жидкости, содержащей поверхностно-активное вещество, служат капилляры, их собирают в пачки по 100—200 шт. (оптимальная длина одного капилляра 5 см); если же несцементированная пористая среда 6 (рис. 40), берут стограммовую навеску и помещают в цилиндрическую капсулу, дно которой изготовлено из металлической сетки 7, размеры ячеек меньше размера зерен породы. Образующая поверхность цилиндра 3 изготовлена из тонкого материала (латунь, медь и т. д.). На зерна породы накладывают перфорированную пластинку 5, которая при-

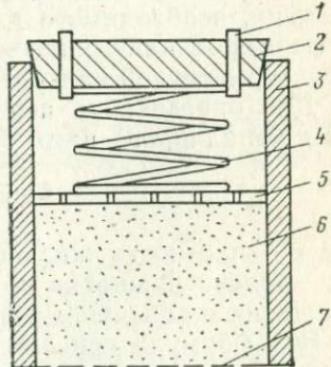


Рис. 40 Цилиндрическая капсула с насыпным пористым грунтом.

1 — стеклянная трубка; 2 — резиновая пробка; 3 — корпус капсулы; 4 — пружина; 5 — перфорированная пластинка; 6 — пористая среда; 7 — металлическая сетка

жата к зернам пружиной 4, ее удерживает пробка 2 с отверстиями 1, вставленная в капсулу. Если пористая среда скементирована, из нее изготавливают цилиндрический образец диаметром 4 и длиной 5 см.

Далее определяют объем пустот исследуемого образца (пачка капилляров, пористая среда); в капиллярах учитывают только внутренний объем, средний радиус поровых каналов и удельную поверхность, значения которых позволяют рассчитать общую поверхность контакта жидкости с твердой фазой. Подготовленную к опыту твердую фазу насыщают исследуемой жидкостью и погружают в нее на время, необходимое для завершения адсорбционных процессов и формирования граничного слоя; одновременно готовят систему капилляров — отсоса. Такими системами могут служить соответственно узкие фракции зерен из измельченных капилляров, не скементированной и скементированной породы, которые исследуют. Для каждой из приготовленных фракций определяют средний эффективный радиус пор. Это определение ведут при уплотнении фракции массивным пестом по методике [87].

Метод центробежного поля

Метод центробежного поля был впервые использован Б. В. Дерягиным и М. М. Самыгиным [59] для получения пленок жидкости в капиллярах при изучении свойств смазочных масел. Ими было показано, что с увеличением длительности центрифугирования при постоянной частоте вращения вала предельная толщина, к которой стремится пленка жидкости в капилляре, не равна нулю и является функцией $h=f(p)$, убывающей с увеличением давления.

Методика проведения исследования следующая [120]. Систему капилляров одного радиуса помещают в жидкость. По истечении времени, необходимого для завершения адсорбционных процессов и формирования граничного слоя [174], капилляры центрифицируют в герметичной капсule.

Для определения перепада давления по длине образца (система капилляров) нами была использована формула [204]

$$\Delta p = \frac{1}{2} \rho \omega^2 (R_2^2 - R_1^2), \quad (45)$$

где ρ — плотность жидкости; ω — угловая скорость вращения; R_1 — радиус вращения на внутреннем торце образца; R_2 — радиус вращения на внешнем торце образца.

Эта формула основана на предположении, что при центрифугировании капилляров, насыщенных жидкостью, давление вытеснения равно капиллярному давлению в капиллярах, из которых вытесняется жидкость.

Потеря давления на единицу длины капилляров (градиент давления вытеснения) определяется как

$$\text{grad } p = \frac{\Delta p}{L} = \frac{1}{2} \frac{\rho \omega^2 [(R + L)^2 - R^2]}{L} = \frac{1}{2} \rho \omega^2 (2R + L), \quad (46)$$

где R — расстояние от оси вращения до внутреннего торца системы капилляров; L — длина капилляров.

Следует отметить, что были проанализированы различные варианты подсчета давления вытеснения, развивающегося в центробежном поле и действующего на жидкость в системе капилляров [56, 57, 58, 60, 61]. Ниже приведены варианты подсчета градиента давления вытеснения по указанным методикам.

Вариант I

Уравнение фильтрации жидкости в пористой среде в центробежном поле сил имеет вид

$$v = \frac{0,246m^3}{s^2(1-m)^2\eta} \frac{\Delta p}{L}, \quad (47)$$

где v — скорость фильтрации; m — пористость; $\frac{\Delta p}{L}$ — потеря давления на единицу длины пористого слоя; s — поверхность частиц; η — вязкость жидкости.

Уравнение (47) можно переписать:

$$v = \frac{k_c}{\eta} \frac{\Delta p}{L}, \quad (48)$$

где $k_c = \frac{0,246 m^3}{s^2(1-m)^2}$ — коэффициент проницаемости при фильтрации жидкости в центробежном поле сил, постоянный для данной пористой среды и жидкости.

Для решения поставленной задачи т. е. определения потери давления на единицу длины пористого слоя (градиент давления вытеснения), были сделаны следующие предположения.

1. Частицы пористой среды имеют форму сферическую, и тогда их поверхность можно определить по формуле

$$s = \frac{G}{d}, \quad (49)$$

где d — диаметр частички.

2. Скорость фильтрации нефти в пористой среде постоянна во времени, т. е. для определения скорости фильтрации можно использовать формулу

$$v = \frac{Q}{F}, \quad (50)$$

где Q — средний расход жидкости в единицу времени; F — площадь поперечного сечения капсулы с пористой средой.

Средний расход жидкости в единицу времени определяют по кривым зависимости количества остаточной жидкости в пористой среде от времени центрифугирования:

$$Q = \frac{Q_{\pi}}{t}, \quad (51)$$

где Q_{π} — полный расход жидкости за время центрифугирования при данной частоте вращения вала центрифуги; t — время центрифугирования.

С учетом определения градиента давления вытеснения жидкости из пористой среды

$$\text{grad } p = \frac{(6/d)^2 (1-m) \eta Q_n}{F 0,243 m^3 t} = \frac{36 (1-m)^2 \eta Q_n}{d^2 F 0,243 m^3 t}. \quad (52)$$

Пример расчета $\text{grad } p$ для $n=1000$ об/мин, $t=28$ ч, $F=5$ см², $m=0,3$, $d=(0,12-0,15)$ мм, $\eta=40$ сП, $Q=17,2$ см³.

$$\begin{aligned} \text{grad } p &= \frac{36 (1-0,3)^2 \cdot 0,4 \cdot 10 \cdot 17,2 \cdot 10^{-6}}{(13 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,243 \cdot 0,3^3 \cdot 28 \cdot 3600} = \\ &= \frac{3,6 \cdot 4 \cdot 9 \cdot 4 \cdot 1,72 \cdot 10^{-6}}{1,44 \cdot 5 \cdot 2,43 \cdot 2,7 \cdot 2,8 \cdot 3,6 \cdot 10^{-8}} = 0,25 \cdot 10^2 = 25 \text{ (кгс/см}^2\text{)/м.} \end{aligned}$$

Вариант II

Некоторые исследователи считают [189], что перепад давления по длине образца в центробежном поле сил можно определить по формуле

$$\Delta p = \rho g L, \quad (53)$$

где ρ — плотность жидкости; g — ускорение свободного падения; L — длина образца (капсулы с пористой средой).

Значительные перепады давления возникают из-за большого ускорения, достигаемого при высоких скоростях вращения.

Перепад давления вычисляется по следующей формуле:

$$\Delta p = 1,11 \cdot 10^{-8} \rho n^2 R L, \quad (54)$$

где n — частота вращения вала центрифуги; R — радиус ротора центрифуги.

Формула для подсчета градиента давления вытеснения на основании (54) имеет вид

$$\text{grad } p = \frac{1,11 \cdot 10^{-8} \rho n R L}{L}. \quad (55)$$

Пример расчета $\text{grad } p$ для $n=1000$ об/мин, $\rho=0,9$ г/см³, $R=18,4$ см, $L=5$ см.

$$\text{grad } p = \frac{1,11 \cdot 10^{-8} \cdot 0,9 \cdot 10^6 \cdot 18,4 \cdot 5}{5 \cdot 10^{-2}} = \frac{1,11 \cdot 0,9 \cdot 18,4 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = 18,4 \text{ (кгс/см}^2\text{)/м.}$$

Вариант III

Процесс вытеснения жидкости из пористой среды в центробежном поле сил состоит из двух стадий: фильтрации свободной жидкости из пористой среды, следствием чего является уплотнение последней; удаление жидкости, удерживаемой молекулярными силами.

Давление, развивающееся во время центрифугирования, равно сумме давлений в скелете и в жидкости

$$p = p_c + p_{\text{ж}}, \quad (56)$$

где p_c — давление в скелете; $p_{\text{ж}}$ — давление в жидкости.

Давление, действующее на поверхность среду, насыщенную жидкостью, в центробежном поле сил определяется как

$$p = \frac{1}{2} L (1 - m) (\rho_c - \rho_{ж}) \omega^2 R, \quad (57)$$

где L — длина слоя пористой среды; m — пористость; ρ_c — плотность пористой среды; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости; ω — угловая скорость; R — радиус ротора центрифуги.

Давление, развиваемое в скелете пористой среды, при данной частоте вращения вала центрифуги определяется по формуле

$$R_c = \frac{1 + \frac{m_1}{1 - m_1}}{\frac{d}{dL_1}} (L - L_1), \quad (58)$$

где m_1 — пористость песка после уплотнения; L_1 — длина слоя пористой среды после уплотнения; d — коэффициент сжатия.

Давление в жидкости, учитывая (56), (57), (58), можно записать

$$p_{ж} = p - p_c = \frac{1}{2} L (1 - m) (\rho_c - \rho_{ж}) \omega^2 R - \frac{1 - \frac{m_1}{1 - m_1}}{\frac{d}{dL_1}} (L - L_1). \quad (59)$$

Под действием этого давления фильтруется жидкость, находящаяся в порах.

На основании формулы (59) потеря давления на единицу длины слоя пористой среды определяется как

$$\text{grad } p = \frac{1}{2} \frac{L (1 - m) (\rho_c - \rho_{ж}) \omega^2 R}{L} - \frac{1 - \frac{m_1}{1 - m_1}}{\frac{d}{dL_1} L} (L - L_1). \quad (60)$$

Пример расчета $\text{grad } p$ для $n=1000$ об/мин, $L=5$ см, $m=0,3$; $\rho_c=2,6$ г/см³, $\rho_{ж}=0,9$ г/см³, $R=18,4$ см, $m_1=0,25$; $L_1=4,5$ см.

$$\begin{aligned} p_{ж} &= \frac{1}{2} 5 \cdot 10^{-2} (1 - 0,3) \cdot 1,7 \cdot 10^3 \left(\frac{3,14 \cdot 10^3}{30} \right)^2 \cdot 1,84 \cdot 10^{-1} - \\ &- \frac{1 + \frac{0,25}{0,75}}{\frac{10^{-1} \cdot 4,5 \cdot 10^{-2}}{4,5}} \cdot 0,5 \cdot 10^{-2} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,7 \cdot 1,7 \cdot 10^3 \cdot 3,14 \cdot 10^6 \cdot 1,84 \cdot 10^{-1}}{9 \cdot 10^2} - \\ &- \frac{1,73}{4,5} \cdot 0,5 \cdot 10^{-2} = 6,1 \cdot 10^4 - 2 = 6,1 \cdot 10^4 \text{ H/m}^2. \end{aligned}$$

Величина ρ_c мала по сравнению с p , поэтому в дальнейшем можно пренебречь, что избавляет от необходимости определять m_1 и L_1 .

Таким образом, потеря давления на единицу длины слоя пористой среды в III варианте равна

$$\text{grad } p = \frac{\Delta p_{ж}}{L} = \frac{6,1 \cdot 10^4 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}} = 12 \text{ (кгс/см}^2\text{)/м.}$$

IV вариант

Для определения разности давления по длине образца при изучении остаточной водонефтенасыщенности методом центрифугирования Р. Гоффман [202] использовал формулу

$$\Delta p = \frac{1}{2} \rho \omega^2 (R_2^2 - R_1^2), \quad (61)$$

где ρ — плотность жидкости; ω — угловая скорость вращения; R_2 — радиус вращения на внешнем торце капсулы с пористой средой; R_1 — радиус вращения на внутреннем торце капсулы с пористой средой.

Эта формула основана на предположении, что при центрифугировании образцов, насыщенных жидкостью, давление вытеснения равно капиллярному давлению в порах, из которых вытесняется жидкость при данной частоте вращения вала центрифуги.

Таким образом, для рассматриваемого случая потеря давления на единицу длины слоя пористой среды (или длины капилляров) определяется как

$$\text{grad } p = \frac{1}{2} \frac{\rho \omega^2 [(R + L)^2 - R^2]}{L}. \quad (62)$$

Пример расчета $\text{grad } p$ для $n=1000$ об/мин, $R=18,4$ см, $L=5$ см, $\rho=0,9$ г/см³.

$$\begin{aligned} \text{grad } p &= \frac{0,9 \cdot 10^3 \cdot 3,14 \cdot 10^6 (36,8 + 5) \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 900} = \\ &= \frac{44,4 \cdot 10^6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-5} \cdot 10^3}{2} = 22,2 \text{ (кгс/см}^2\text{)/м.} \end{aligned}$$

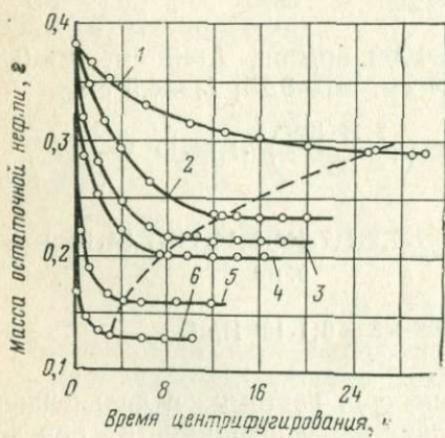


Рис. 41. Зависимость количества остаточной жидкости в пористой среде от времени центрифугирования при разных градиентах давления вытеснения, кгс/см²
1 — 4,9; 2 — 19,6; 3 — 184,0; 4 — 463,0; 5 — 1847; 6 — 4056

Вариант IV характеризуется несложными подсчетами и хорошим совпадением с результатами, полученными по другим методикам.

Центрифугирование системы капилляров, заполненных жидкостью при заданном градиенте давления вытеснения проводили до постоянной массы.

Оптимальное время для достижения остаточного содержания жидкости определяется для каждой жидкости специальными исследованиями. Ось ординат (рис. 41) отложена суммарная масса остаточной нефти в пленке в капиллярах (2400 шт. высотой 5 см).

Как видно из рис. 41, для достижения остаточного содержания жидкости оптимальное время центрифугирования уменьшается с увеличением частоты вращения вала центрифуги, т. е. градиентов давления вытеснения.

Поскольку жидкость вытесняется из гладкостенного капилляра, оставшаяся ее часть после центрифугирования находится только в пленочном состоянии, то учитывается остаточная жидкость лишь на внутренней поверхности капилляров. С внешней поверхности капилляров жидкость удаляют сначала бензолом, затем спиртом.

Толщина пленочной жидкости при соответствующем градиенте давления вытеснения определяют по формуле

$$h = \frac{V}{s}, \quad (63)$$

где h — толщина пленочной жидкости; V — объем пленки в капиллярах; s — внутренняя поверхность капилляров.

На интерферометре Линника было установлено, что внутренняя поверхность использованных капилляров обработана до 13-го класса чистоты. При этом высота микронеровностей равна 0,05 мкм, что меньше толщины граничного слоя, использованной в опытах жидкости. По исследованиям [7] в тех случаях, когда толщина граничного слоя жидкости больше, чем высота микроповерхностей, шероховатость поверхности в расчет можно не принимать. Поэтому величину внутренней поверхности капилляров определяли только геометрическим способом.

Точность методики определения толщины пленки жидкости в капиллярах составляет при $n=500$ об/мин $\Delta=2,3\%$, а при $n=20\,000$ об/мин $\Delta=8,1\%$.

Была рассмотрена возможность использования метода центрифугирования для оценки толщины остаточной жидкости в условиях пористой среды.

Пористой средой во всех исследованиях служил кварцевый песок. Для исключения фактора неоднородности пористой среды была взята узкая фракция (0,12—0,15 мм) кварцевого песка. Удельную поверхность его определяли методом БЭТ, она составляла 700 см²/г. Порометрическая характеристика, снятая для образца, составленного из этого песка, показала, что средний радиус поровых каналов равен приблизительно 9 мкм.

Эксперименты по определению толщины остаточной части граничного слоя жидкости на контакте с пористой средой при различных градиентах давления вытеснения проводили следующим образом. Навеску песка засыпали в капсулу из металлической сетки. Такие образцы насыщали жидкостью и выдерживали в ней до завершения формирования граничного слоя. Затем образцы подвергали центрифугированию при определенной частоте вращения вала центрифуги.

Среднюю толщину пленки жидкости на контакте с песком определяли по формуле

$$h = \frac{p_2 - p_1}{\rho s}, \quad (64)$$

где p_1 — масса сухого образца; p_2 — масса образца с жидкостью после центрифугирования; ρ — плотность жидкости; s — поверхность навески песка.

В условиях пористой среды допускаем, что вся остаточная жидкость в образце находится в виде пленки. Для доказательства этого предположения было проведено сравнение остаточной пленки жидкости в стеклянных капиллярах различного радиуса и на границе со стеклянным песком фракции 0,03 мм, средний радиус поровых каналов которого, судя по порометрической характеристи-

Таблица 21

Толщина остаточного слоя нефти, мкм, в стеклянных капиллярах и на стеклянном песке (нефть скв. 384 Яркеевской площади Манчаровского месторождения)

Градиент давления вытеснения, кгс/м	Радиус капилляров, мкм			Стеклянный песок фракций 0,03 мм
	350,0	100,0	67,5	
4,9	0,52	0,61	0,65	0,78
19,6	0,34	0,37	0,39	0,50
184,0	0,28	0,33	0,33	0,41
463,0	0,20	0,25	0,27	0,35
1847,0	0,15	0,19	0,21	0,30
4056,0	0,14	0,15	0,17	0,25

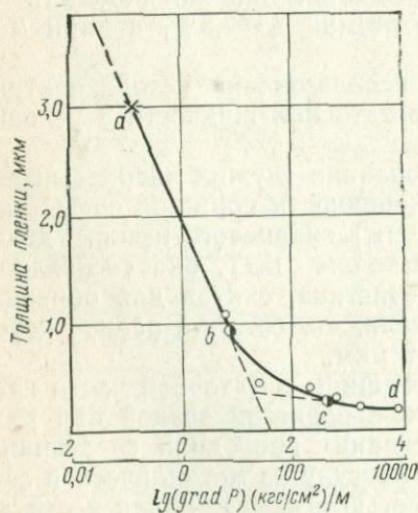


Рис. 42. Зависимость толщины гравитационного слоя нефти от градиента давления вытеснения

стике, примерно равен 1,5 мкм. В качестве исследованной жидкости использовали нефть. Сравнение результатов, полученных на капиллярах различного диаметра, с величинами толщины пленок на стеклянном песке, учитывая тенденцию к возрастанию толщины адсорбционного слоя с уменьшением радиуса пор [157, 159], показывает вероятность существования остаточной жидкости в однородной пористой среде в основном в гранично-связанном состоянии (табл. 21).

Как показали расчеты, точность методики определения толщины остаточной части гра-

ничного слоя жидкости на контакте с песком при различных градиентах давления составляет 8—10%.

Характер зависимостей $h=f(\text{grad } p)$ указывает на постепенный переход объемной нефти к граничному слою (рис. 42). Причем, на кривой есть три участка; ab , включающий объемную и частично структурированную нефть, bc , соответствующий слою с коагуляционной структурой, cd — твердообразному слою. (Точка, отмеченная на рис. 42 «крестиком», получена методом капиллярного давления.)

Таким образом, совокупность методов капиллярного давления и центробежного поля позволяет определить толщины остаточных слоев жидкости на твердой поверхности при различных градиентах давления вытеснения.

Применение теории граничного слоя в процессах разработки нефтяных месторождений

Нефтяной пласт представляет собой высокодисперсную систему с большой поверхностью границ раздела фаз и огромным скоплением капиллярных каналов, в которых движутся взаимно нерастворимые жидкости, образующие мениски на границе раздела фаз. Поэтому закономерности движения нефти и воды в пласте и их взаимное вытеснение в значительной мере определяются капиллярными и молекулярно-поверхностными явлениями, происходящими на поверхности контакта взаимодействующих фаз.

Известно много исследований характера проявления капиллярных сил в разных условиях и направлениях. Движение несмешивающихся жидкостей в отдельных капиллярах описано в работах [203, 84 и др.].

В основном экспериментально исследован процесс вытеснения модели нефти водой из искусственных образцов и моделей пласта с различной характеристикой смачиваемости [35, 28, 87]; результаты исследований вытеснения водой на естественных образцах керна изложены в [80, 194]. Влияние внешних факторов (температуры, давления, скорости давления, длины среды и др.) на характер смачиваемости пористых сред и капиллярные процессы описано в работах [175, 193].

Механизму микропроцессов вытеснения нефти водой из пористых сред, гистерезисным явлениям и состоянию (распределению) насыщенности на фронте вытеснения посвящены работы [135, 194 и др.].

Не менее значительные влияния на закономерность движения нефти в пласте оказывают также явления, обусловленные молекулярно-поверхностным взаимодействием нефти и воды с породой [86, 87].

Некоторые ученые, например Лич, Джордан, Геффен [203], считают, что если в пласте содержится погребенная вода, то пласт должен быть гидрофильтром. По сути дела, таким утверждением

они отрицают возможность непосредственного контакта нефти с породой.

М. М. Кусаков и Л. И. Мекеницкая [84, 86] изучили условия существования погребенной воды в виде смачивающих породу пленок (тонких слоев). Исследования были проведены для единичного капилляра в следующих системах: воздух — водный раствор электролита — стекло (или кварц); воздух — пластовая вода — кварц; нефть — пластовая вода — стекло (или кварц).

На основании проведенных исследований было высказано предположение [84, 86], что в большинстве случаев вода не может в виде сплошной пленки покрывать стенки поровых каналов коллектора и что нефть соприкасается с поверхностью породы. Так же проведено исследование на образцах песчаника Туймазинского месторождения и установлены закономерности, полученные в работе [84], полностью сохраняются и в пористых средах. Кроме того, был сделан вывод [85, 86], что погребенная вода может существовать в пленочном состоянии лишь при небольших значениях поверхностного натяжения нефти на границе с погребенной водой.

К таким же выводам приходят Г. А. Бабалян, В. Л. Комаров, Р. Б. Морозов [11], которые повторили исследования [84] с использованием арланской нефти.

Л. Н. Орлов [140] исследовал керны, извлеченные из скважин, пробуренных с использованием промывочных жидкостей на нефтяной основе, т. е. керны сохранили естественную водо- и нефтенасыщенность. На свежих кернах делали скол и погребенная вода «проявлялась» раствором азотнокислого серебра. Эти исследования также подтвердили выводы, сделанные в работах [84, 86].

Работами Беннета и Бартена [199] установлено, что даже при наличии пленки воды на поверхности породы в результате адсорбции активных компонентов из нефти пленка разрывается, в результате происходит гидрофобизация гидрофильтральной поверхности.

Кроме того, в работе [209] собрана информация о смачиваемости большого числа залежей по многим нефтедобывающим районам мира. Лабораторные исследования показали, что 27% изученных пластов гидрофильтры, 66% — гидрофобны и 7% имеют промежуточную смачиваемость. Для карбонатных пород число гидрофобных пластов достигает 84%. Следует отметить, что реальный пласт может быть более гидрофобным, чем это следует из измерений угла смачивания, так как время адсорбции в опытах много меньше, чем в пласте.

Таким образом, концепция авторов [203] о сплошной водной пленке, покрывающей зерна коллектора, является несостоятельной: нефть в пласте имеет непосредственный контакт с поверхностью породы.

В результате адсорбции активных компонентов на поверхности нефтеимещающих пород формируются аномальные нефтяные слои. Косвенно о значительной толщине нефтяных пленок можно судить по затуханию скорости фильтрации нефти в пористой среде

[2, 157]. Некоторые исследователи наблюдали уменьшение скорости фильтрации с течением времени на 15—20% [2].

Толщина аномального слоя нефти на границе с твердой фазой была впервые определена в работе [117]. В этой работе по величине раскрытия щели до и после фильтрации нефти определяли толщину граничного слоя, образуемого на поверхностях, ограничивающих щель. В результате установлено, что толщина граничного слоя для исследованной нефти на данной поверхности (органическое стекло) составляет 1 мкм. Исследованиями [136, 120] было установлено, что в зависимости от природы твердой подложки и компонентного состава нефти толщина граничного слоя может достигать 2—5 мкм. Причем толщина аномального слоя зависит от градиента давления вытеснения и величины радиуса капилляров. Поэтому в пористой среде с размером пор, соизмеримым с толщиной граничного слоя, адсорбционно-сольватные слои, обладающие аномальными свойствами, должны оказывать значительное влияние на процесс фильтрации.

Наличие аномальных слоев нефти и воды на поверхности породы при двухфазной фильтрации этих жидкостей должно привести к чрезвычайно сложному комплексу явлений, определяющих во многом механизм жидкостей в пористой среде. От свойств граничных слоев нефти и воды зависит кинетика разрушения слоев, отрыв и прилипание капель нефти на поверхности породы, а также возможность продвижения жидкости, не связанный молекулярно-поверхностными силами в пористой среде.

Нефть в пленочной форме обладает повышенным сопротивлением течению [5]. Вытеснение с твердой поверхности пленочной нефти, если она не разорвана водой, происходит только за счет некоторого уменьшения толщины пленки под действием касательных сил при движении потока воды по поверхности пленок с образованием на этой поверхности капель нефти. Самопроизвольно этот процесс может протекать с уменьшением энергии системы. Свободная поверхностная энергия системы нефть — вода — порода будет меньше, если угол избирательного смачивания воды меньше 90°. Таким образом, пленочная нефть может разрываться водой в тех случаях, когда она вытесняется с твердой поверхности благодаря избирательному смачиванию.

Итак, в условиях трехфазной границы раздела возможности существования или разрыва граничного слоя, прилипания или отрыва капель нефти или воды на поверхности, а следовательно, кинетика процесса вытеснения этих жидкостей в пористой среде определяется молекулярной природой поверхности породы, слагающей продуктивные пласты, а также молекулярно-поверхностными и физико-химическими свойствами нефти и воды. В зависимости от свойств этих жидкостей и их состояния в пористой среде возникающие при совместном движении нефти и воды молекулярно-поверхностные явления, обусловленные влиянием граничных слоев, могут являться одной из серьезных причин, приводящих к значительному снижению коэффициента нефтеотдачи.

Глава IV

СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ НЕФТИ

Зависимость толщины остаточной части граничного слоя нефти от градиента давления вытеснения

По мере удаления от твердой поверхности в глубь жидкости механические свойства граничного слоя приближаются к свойствам жидкости. Следовательно, в зависимости от градиента давления вытеснения жидкости, сформировавшей граничный слой, толщина остаточной части граничного слоя будет меняться. Учитывая, что механические свойства граничного слоя меняются от твердообразного состояния до свойств жидкости в объеме, чрезвычайно важно для выбора рациональных градиентов давления вытеснения определить соответствующие им коэффициенты извлечения нефти из пласта, установить зависимости толщины остаточно-го граничного слоя¹ от заданного давления вытеснения.

Для определения толщины граничного слоя нефти при различных градиентах давления вытеснения был использован метод центрифугирования [120].

Ниже приведены градиенты давления вытеснения, соответствующие частоте вращения вала, при которых были проведены исследования.

Частота вращения вала центрифуги, об/мин	500	1000	3000	5000	10000	15000	20000
Градиент давления вытеснения, (кгс/см ²)/м	4,9	19,6	184,0	463,0	1847,0	4056,0	7400,0

Для изучения толщины слоя и свойств нефти на границе с твердой поверхностью были выбраны нефти, отличающиеся по вязкости, плотности и содержанию высокомолекулярных соединений (табл. 22). В основном это нефти угленосной свиты Манчаровского месторождения северо-западной части Башкирии, а также нефть Каменоложского месторождения (содержащие асфальтенов 0,2%).

В качестве твердой фазы были взяты стеклянные капилляры различных диаметров и кварцевый песок /фракции 0,12—0,15 мм с удельной поверхностью 0,07 м²/г.

¹ Такой слой будем в дальнейшем называть эффективным граничным слоем.

Таблица 22

Характеристика исследованных нефтий

Номер скважины	Плотность ρ , г/см ³	Вязкость μ , сП	Коэффициент светопоглощения нефти $K_{сп}$	Групповой углеводородный состав нефти, %			
				масла		смолы	асфальтены
легкие	тяжелые						
<i>Каменноморское месторождение</i>							
72	0,862	21,5	90	88,3	8,5	2,1	0,2
<i>Манчаровское месторождение, Юсуповская площадь</i>							
408	0,895	47,1	540	84,5	3,7	5,1	4,7
429	0,890	44,2	510	78,5	9,1	6,5	3,7
<i>Манчаровское месторождение, Яркеевская площадь</i>							
377	0,914	52,8	841	59,1	21,4	10,5	5,8
378	0,901	65,0	727	63,0	9,2	15,0	3,9
383	0,927	61,9	489	50,3	10,7	35,2	2,8
384	0,918	44,2	543	65,0	20,7	10,6	3,5
397	0,908	52,5	636	60,5	20,8	14,1	2,6

Таблица 23

Толщина эффективного граничного слоя нефти, мкм, при различных градиентах давления вытеснения на контакте с кварцевым песком

Номер скважины	Градиент давления вытеснения, (кгс/см ²)/м					
	4,9	19,6	184,0	463,0	1847,0	4056,0
<i>Манчаровское месторождение, Юсуповская площадь</i>						
408	1,21	0,50	0,44	0,31	0,24	0,24
429	1,14	0,45	0,41	0,30	0,25	0,22
<i>Манчаровское месторождение, Яркеевская площадь</i>						
367	1,07	0,45	0,35	0,33	0,20	0,19
378	0,81	0,45	0,33	0,25	0,20	0,18
383	0,71	0,51	0,50	0,41	0,35	0,30
384	0,70	0,55	0,45	0,40	0,34	0,30
397	0,65	0,55	0,40	0,30	0,24	0,20
<i>Каменноморское месторождение</i>						
	0,52	0,40	0,35	0,34	0,25	0,24

В табл. 23 приведены средние толщины пленок на контакте с кварцевым песком при различных градиентах давления вытеснения. Каждое определение повторялось не менее 10 раз. Анализ этой таблицы показывает, что увеличение градиента давления вытеснения приводит к уменьшению эффективного граничного

слоя нефти. Из рис. 43 и 44 видно, что по мере уменьшения толщины эффективного граничного слоя нефти требуются все большие градиенты давления вытеснения. Очевидно, это объясняется тем, что структура граничного слоя нефти становится все более упорядоченной по мере приближения к твердой поверхности. Характер зависимостей $h=f(\text{grad } p)$ указывает на постепенный переход нефти в объеме к граничному слою. Причем на кривой (см. рис. 43) есть три участка: cd соответствует твердообразной части граничного слоя; bc — части слоя с коагуляционной структурой, ab — переходный к жидкости в объеме.

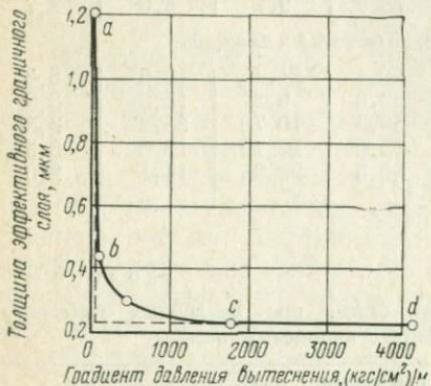


Рис. 43. Зависимость толщины граничного слоя нефти на контакте с кварцевым песком от градиента давления вытеснения

Рис. 44. Влияние градиента давления вытеснения на толщину граничного слоя нефти в капиллярах различного радиуса, мкм.

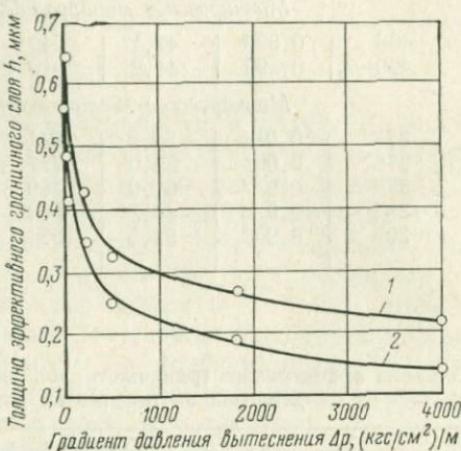
1—62,5; 2—350

Следует отметить, что для исследованных нефтей эффективный граничный слой толщиной 0,3 мкм — твердообразный, поскольку увеличение градиента давления вытеснения до $4000 \ (\text{kgs}/\text{cm}^2)/m$ практически не влияет на его толщину.

Результаты исследований (см. табл. 23) показывают, что толщина остаточного граничного слоя нефти в условиях пористой среды даже при столь высоких давлениях вытеснения значительна.

Перенося полученные результаты на пласт, можно предполагать, что в условиях реальных коллекторов суммарное количество остаточной нефти за счет молекулярно-поверхностных эффектов в гидрофобных и гидрофобизованных участках будет большим, чем это получено в опытах для однородной пористой среды.

Как следует из табл. 23, толщина эффективного граничного слоя нефти при градиенте давления около $5 \ (\text{kgs}/\text{cm}^2)/m$ в среднем для исследованных нефтей составила примерно 1 мкм; при более



низких градиентах давления (в реальных условиях) — приблизительно 2—3 мкм (см. рис. 42).

Известно, что реальные коллекторы характеризуются значительной макро- и микронеоднородностью. При этом средний радиус пор их крайне невысок. Так, для девонских пластов месторождений Башкирии и Татарии он составляет 7—12—15 мкм. Нетрудно подсчитать, что при радиусе поры 10 мкм, толщине эффективного граничного слоя 2 мкм примерно 40% нефти будет сосредоточено в этом слое, а при радиусе 5 мкм количество нефти, сосредоточенной в эффективном граничном слое, превысит 60% общего объема. Вероятно, будет сказываться и взаимное влияние граничных слоев, проявляющееся в укреплении структуры нефти по всему объему. Могут образовываться застойные зоны, в которых нефть не будет принимать участие в общем движении жидкости. Поэтому создание методов, позволяющих разрушить образованную структуру, позволит в некоторых случаях резко увеличить нефтеотдачу пласта.

Зависимость толщины эффективного граничного слоя нефти от радиуса капилляров

Различными авторами [34] показано, что радиус поровых каналов нефтяных коллекторов колеблется в широких пределах.

Представляет интерес исследование влияния радиуса капилляров на толщину эффективного граничного слоя нефти.

Для изучения этого влияния была определена толщина эффективного граничного слоя нефти в капиллярах различных диаметров [174]. Экспериментальные данные приведены в табл. 24 и на рис. 45. Из табл. 24 видно, что для всех нефтей при одних и тех же градиентах давления вытеснения уменьшение радиуса капилляров приводит к увеличению толщины эффективного граничного слоя нефти. Причем из рис. 45 следует, что с увеличением градиента давления вытеснения разность между толщиной эффективного граничного слоя в капиллярах радиусом 62,5 мкм и 350 мкм становится более ощутимой.

А. И. Русановым [159] показано, что с увеличением радиуса пор уменьшается толщина адсорбционного слоя жидкости на контакте полярная жидкость — твердая по-

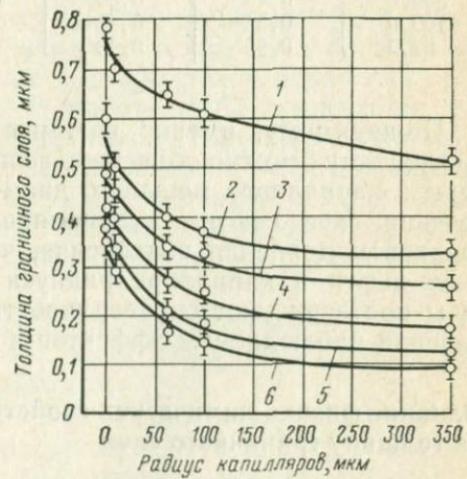


Рис. 45. Зависимость толщины эффективного граничного слоя нефти от радиуса капилляров при градиенте давления вытеснения ($\text{кгс}/\text{см}^2$)/м.
1 — 4,9; 2 — 19,6; 3 — 184,0; 4 — 463,0;
5 — 1847; 6 — 4056

верхность. Кроме того, исследованиями И. Ф. Ефремова [62] установлено, что увеличение расстояния между твердыми поверхностями приводит к усилению агрегации молекул жидкости.

Таблица 24

Толщина эффективного граничного слоя нефти, мкм, в капиллярах различного радиуса в зависимости от градиента давления вытеснения

Радиус капилляров, мкм	Градиент давления вытеснения, (кгс/см ²)/м					
	4,9	19,6	184,0	463,0	1847,0	4056,0
Нефть скв. 378						
350,0	0,65	0,24	0,17	0,09	0,04	0,02
100,0	0,72	0,30	0,23	0,15	0,10	0,07
62,5	0,73	0,32	0,24	0,17	0,13	0,10
Нефть скв. 383						
350,0	0,56	0,42	0,35	0,25	0,18	0,14
100,0	0,62	0,47	0,42	0,31	0,24	0,20
62,5	0,64	0,49	0,43	0,33	0,26	0,22
Нефть скв. 384						
350,0	0,52	0,34	0,24	0,20	0,15	0,14
100,0	0,61	0,37	0,33	0,25	0,19	0,15
62,5	0,65	0,39	0,33	0,27	0,21	0,14
Нефть скв. 397						
350,0	0,49	0,34	0,24	0,14	0,07	0,04
100,0	0,54	0,41	0,30	0,20	0,13	0,10
62,5	0,58	0,43	0,32	0,23	0,10	0,12

По-видимому, именно взаимным влиянием полей и твердых поверхностей можно объяснить возникновение более прочной структуры в капиллярах меньшего диаметра. Из рис. 45 видно, что для течения слоя нефти в капилляре 62,5 мкм требуются большие градиенты давления вытеснения, чем для разрушения граничного слоя нефти в капилляре радиуса 350 мкм. Полученные результаты подтверждают справедливость предложений о большем проявлении наблюдаемых эффектов в условиях реального пласта.

Влияние физико-химических свойств нефти на толщину граничного слоя

Исследования, проведенные с различными нефтями, показали, что толщина граничного слоя является функцией физико-химических свойств нефти. Так, нефти с большой плотностью, большим содержанием асфальтенов при одном и том же градиенте давления вытеснения, при одной и той же удельной нагрузке дают

больший по толщине эффективный граничный слой (см. табл. 23, 24).

Результаты, представленные на рис. 46, получены на приборе с плоскопараллельными дисками. В качестве твердой фазы были использованы кварцевые диски.

В каждом отдельном случае исследовали зависимость толщины эффективного граничного слоя нефти от концентрации в ней асфальтенов. Получены уравнения регрессии и рассчитаны коэффициенты корреляции, их высокие значения указывают на явную связь между толщиной граничного слоя и содержанием в нефти асфальтенов.

Причем, из табл. 23 видно, что для каждой площади существует своя закономерность. Например, нефть скв. 377 Яркеевской площади содержит 5,8% асфальтенов, а эффективный граничный слой нефти при $\text{grad } p = 4,9 \text{ (кгс/см}^2\text{)}/\text{м}$ меньше, чем такой же слой нефти скв. 408 Юсуповской площади, имеющей 4,7% асфальтенов, при том же градиенте давления вытеснения (соответственно 1,07 и 1,21 мкм). По-видимому, на формирование граничного слоя влияет не только содержание асфальтенов, но и их индивидуальные свойства, а также состояние, в котором они находятся.

Были определены коэффициенты светопоглощения асфальтенов из исследованных нефтей. Величина этих коэффициентов асфальтенов из нефти скв. 408 ниже, чем у асфальтенов нефти скв. 377 (соответственно 8670 и 11430). В работе [116] указывается на существование связи между коэффициентом светопоглощения асфальтенов и их молекулярной массой. Нашиими исследованиями показано, что асфальтены с меньшей молекулярной массой содержат большое количество металлопорфириновых комплексов, присутствие которых, по-видимому, способствует формированию более прочных граничных слоев [111].

Для установления взаимосвязи физико-химических параметров нефти и толщины граничного слоя была проведена математическая обработка экспериментальных данных.

В качестве основных параметров рассмотрены: коэффициент светопоглощения нефти X_1 , содержание легких масел X_2 , тяжелых масел X_3 ; смол X_4 , асфальтенов X_5 , коэффициент светопоглощения X_6 , молекулярная масса асфальтенов X_7 , выделенных из нефти. Таким образом, толщина слоя с аномальными свойствами Y — функция семи аргументов, роль и относительная значимость каждого из них были установлены в процессе обработки фактических

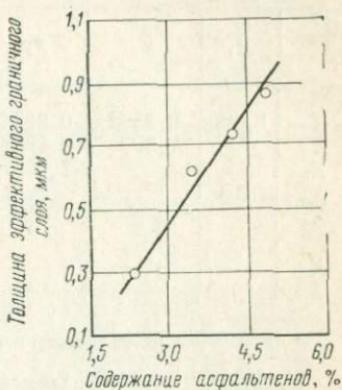


Рис. 46. Зависимость толщины граничного слоя нефти от содержания асфальтенов в нефти

данных. Результаты математической обработки представлены в виде корреляционной матрицы (табл. 25).

Таблица 25

Корреляционная матрица

	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	y
X_1	1,000	0,335*	0,233*	-0,617*	0,813	0,004*	0,457*	0,878
X_2		1,000	0,388*	-0,899	0,206*	-0,699	-0,601*	0,014*
X_3			1,000	-0,678	0,274*	-0,705	-0,484*	0,180*
X_4				1,000	-0,493*	0,672	-0,408*	-0,354*
X_5					1,000	-0,260*	0,493*	0,975
X_6						1,000	0,666	-0,062*
X_7							1,000	0,691
y								1,000

* Незначимые коэффициенты корреляции.

Наличие связей между исследуемыми величинами определяли по значению критического коэффициента корреляции η_{kp} , определенного по соответствующим таблицам [151] для уровня значимости 5 %. Если коэффициент парной корреляции превышает η_{kp} , то между исследуемыми параметрами существует корреляционная связь. Если $\eta < \eta_{kp}$, то коэффициенты корреляции незначимы. При этом нельзя определить, существует ли корреляционная связь между параметрами или она отсутствует: связи может не быть или она не выявлена из-за недостаточного количества статистических данных.

Анализ корреляционной матрицы показывает, что факторы X_1 , X_2 , X_3 , являясь взаимно независимыми, значимо коррелированы с параметрами X_4 , X_5 , X_6 , X_7 . Параметры X_2 , X_3 , X_4 и X_6 не обнаруживают значимой корреляции с исследуемой характеристикой Y .

Результаты обработки показывают, что на толщину граничного слоя влияют содержание асфальтенов X_5 и их молекулярная масса X_7 .

Методика построения nomogramm для определения толщины эффективного граничного слоя

Процесс обработки экспериментальных данных подразделяется на два этапа: первый аналитический — изучение парной связи, и второй — синтезирование двумерных связей в многомерные.

На первом этапе изучали влияние радиуса капилляров на толщину эффективного граничного слоя нефти (рис. 47). При определении характера такой зависимости осредненные значения h и r были нанесены на график в полулогарифмическом масштабе ($\ln r$, h). Точки на графике расположились вдоль прямой, которую можно выразить уравнением

$$h = a - B \ln r, \quad (65)$$

где a и B — коэффициенты, величина которых зависит от градиента давления вытеснения и физико-химических свойств нефти.

Ниже приведены значения коэффициентов a и B для нефти скв. 384, полученные методом наименьших квадратов, в зависимости от градиента давления вытеснения.

Градиент давления вытеснения, ($\text{кгс}/\text{см}^2$) m . . .

a	4,9	19,6	184,0	463,0	1847,0	4056,0
B	0,82	0,61	0,54	0,47	0,41	0,37
	0,0496	0,0481	0,0464	0,0468	0,0454	0,0461

Данные показывают, что с увеличением градиента давления вытеснения величина a уменьшается.

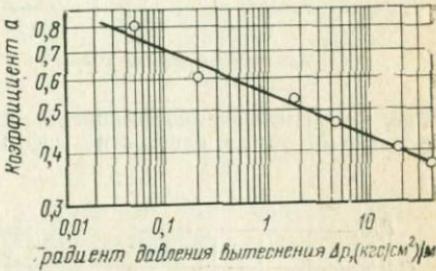
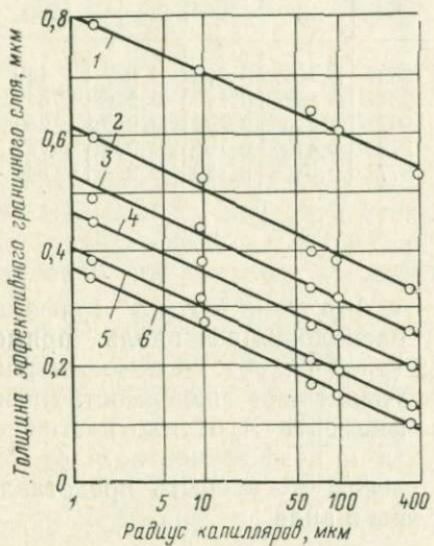


Рис. 47. Зависимость толщины гравитационного слоя нефти скв. 384 от радиуса капилляров при градиенте давления вытеснения.

1—4,9; 2—19,6; 3—184,0; 4—4630; 5—1847; 6—4056

Рис. 48. Изменение коэффициента a в зависимости от градиента давления вытеснения

Аналогичные данные получены и для нефтей скв. 377, 378, 383 и 397. Причем среднее значение коэффициента B остается практически постоянным и равным 0,0471 для всех исследованных нефтей.

На рис. 48 показана зависимость коэффициента a от градиента давления вытеснения. Поскольку точки расположены вдоль прямой, то зависимость $a=f(\Delta p)$ может быть аппроксимирована уравнением типа

$$a = A \Delta p^{-m}, \quad (66)$$

где A и m — коэффициенты, зависящие от физико-химических свойств нефти (табл. 26).

В качестве параметров, отражающих свойства нефти, были выбраны плотность нефти и ее коэффициент светопоглощения (табл. 26). Эти параметры можно легко определить в промысло-

вых условиях, и они значимо коррелируют с содержанием асфальтенов и их молекулярной массой (см. главу I).

По данным табл. 26 были построены графики зависимостей $A=f(\rho)$ и $m=f(K_{\text{сп}})$ с линейным масштабом изменения рассматриваемых параметров. Точки, вычисленные по уравнению $h=$

Таблица 26

Значения коэффициентов A и m

Номер скважины	A	m	Плотность нефти, г/см ³	Коэффициент светопоглощения нефти, $K_{\text{сп}}$
383	0,6067	0,096	0,927	489
384	0,5585	0,110	0,918	547
397	0,5105	0,132	0,908	636
378	0,4797	0,160	0,901	727
377	0,5408	0,189	0,914	841

Рис. 49. Изменение коэффициента A в зависимости от плотности нефти

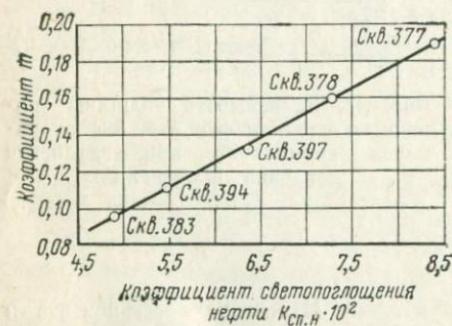


Рис. 50. Изменение показателя степени m в зависимости от коэффициента светопоглощения нефти

$$A = \alpha_1 \rho - \beta_1; \quad (67)$$

$$m = \alpha_2 K_{\text{сп}} - \beta_2, \quad (68)$$

где

$$\alpha_1 = 5,5221; \quad \beta_1 = 4,5023;$$

$$\alpha_2 = 0,00027; \quad \beta_2 = 0,0360.$$

Таким образом, с учетом зависимостей (65) и (68) $h=f(r, \Delta p = \text{const})$ можно записать

$$h = \frac{5,5221\rho - 4,5023}{\Delta p^{(0,00027K_{\text{сп}} - 0,036)}} - 0,0471 \ln r. \quad (69)$$

Для проверки полученной формулы были проведены дополнительные эксперименты по определению толщины эффективного граничного слоя нефти еще для двух нефтей той же площади

$= A \Delta p^{-m} - B \ln r$, на графиках расположились вдоль прямой (рис. 49, 50). Следовательно, уравнения зависимости коэффициента A от плотности нефти и коэффициента m от $K_{\text{сп}}$ нефти могут быть представлены в виде

(скв. 382 и 395), результаты которых не были учтены при выводе формулы (69).

Таблица 27
Толщины эффективного граничного слоя нефти

Номер сква- жины	Градиент давления, (кгс/см ²)/м	Эксперимен- тальный	Вычисленный	Эксперимен- тальный	Вычисленный
382	4,9	0,79	0,81	0,69	0,72
	19,6	0,60	0,63	0,51	0,54
	184,0	0,48	0,42	0,30	0,34
395	4,9	0,72	0,76	0,60	0,67
	19,6	0,65	0,62	0,52	0,55
	184,0	0,45	0,48	0,33	0,39

Из табл. 27 видно, что толщины эффективных граничных слоев, вычисленные по формуле (69), хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Это свидетельствует о том, что полученная зависимость (69) может быть применена для оценки толщины эффективных граничных слоев нефти по площади тогда, когда известен характер изменения параметров коллектора (r) и свойств самой нефти $\rho, K_{\text{сп}}$.

Проведенная аналогичная обработка экспериментальных данных показала, что зависимость толщины эффективного граничного слоя нефти от указанных параметров в общем случае имеет вид

$$h = \frac{\alpha_1 \rho - \beta_1}{(\text{grad } \rho)^{(\alpha_2 K_{\text{сп}} - \beta_2)}} - B \ln r. \quad (70)$$

Это выражение можно переписать как

$$\frac{5,5221\rho - 4,5023}{\Delta p^{(0,00027K_{\text{сп}} - 0,036)}} = h + 0,0471 \ln r, \quad (71)$$

или, принимая $\Delta p = \text{const}$, в общем виде получим

$$\varphi = (\rho, K_{\text{сп}}) = \psi(h, r). \quad (72)$$

Если обе части выражения (72) приравнять к вспомогательной переменной, то можно это уравнение разложить на два:

$$\begin{cases} \varphi(\rho_1 K_{\text{сп}}) = \beta; \\ \psi(h, r) = \beta. \end{cases} \quad (73)$$

Каждое из полученных уравнений имеет только три переменные, так что для обоих уравнений (73) можно построить сетчатую номограмму [37].

Построим для каждого из них абак Декарта. Тогда два таких абака дают возможность по заданным значениям трех переменных находить значение четвертой. Так, если заданы значения $\rho, K_{\text{сп}}, r$,

то для того чтобы найти h , на первой номограмме по заданным ρ и $K_{\text{сп.н}}$ определяем β , после чего на второй номограмме по известным β и r находим искомое h .

Для удобства пользования такой номограммой оба абака объединяются в один, используя β в качестве одной и той же координаты на обоих абаках. Например, на первом абаке можно взять в качестве координат β и ρ , а $K_{\text{сп.н}}$ принять за параметр семейства кривых; на другом абаке в качестве координат берем h и β , а r выбираем как параметр семейства линий. Тогда β будет являться ординатой и для первого и для второго абаков, следовательно, β может быть общей осью для обеих номограмм. Оси ρ и h направлены в противоположные стороны, что облегчает построение и пользование номограммой. В результате получаем типовую форму составного абака Декарта.

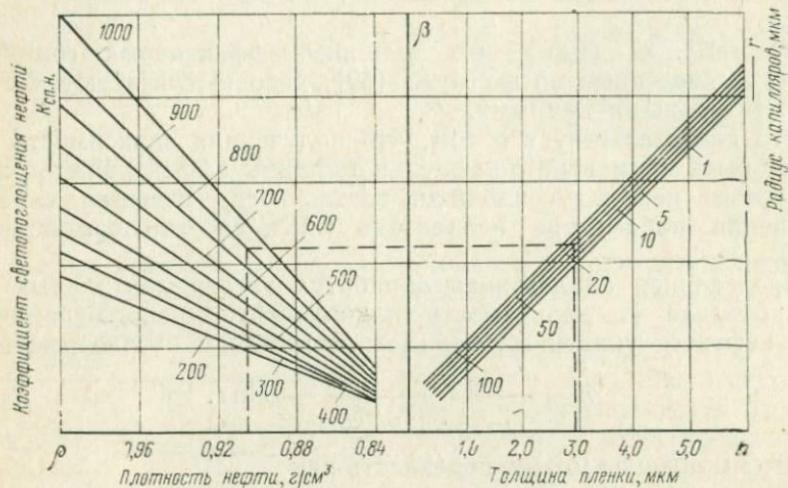


Рис. 51. Номограмма для определения толщины граничного слоя нефти при $\Delta p = 0,001$ (kgs/cm^2)/м

На рис. 51 представлена номограмма для градиента давления вытеснения, распространенного при существующих методах разработки месторождений $\Delta p = 0,001$, построенная с использованием уравнения

$$h = \frac{5,5221\rho - 4,5023}{0,00027K_{\text{сп.н}} - 0,036} - 0,047 \ln r.$$

Изменение группового углеводородного состава граничного слоя нефти

Для исследования процесса формирования граничного слоя нефти было проведено определение группового углеводородного состава эффективного граничного слоя нефти различной толщины.

Эффективные граничные слои нефти на границе с твердой фазой были получены методом центрифугирования.

В основу метода фракционирования граничного слоя нефти положена методика [141] экстракционного разделения нефтей на масла, смолы и асфальтены, которая основана на различной растворимости составных компонентов нефти в жидкостях определенной полярности (рис. 52).



Рис. 52. Схема разделения нефти

Состав нефти в граничном слое определяли следующим образом. Спиртобензольный раствор нефти граничного слоя по каплям наносили на листы плотной фильтровальной бумаги (синяя лента), которую выбрали в качестве адсорбента ввиду ее малой полярности. Спиртобензольная смесь испарялась, а нефть оставалась на бумаге в виде тонкого слоя. Листы разрезали на квадраты и помещали в экстрактор — круглодонную колбу (на 500 мл) со шлифом, снабженную обратным холодильником.

Для извлечения легких масел в колбу с фильтровальной бумагой заливали 250 мл смеси ацетона и метанола (4 : 1).

Легкие масла переходили в раствор, а тяжелая асфальтосмолистая часть оставалась на бумаге. По истечении десятипятнадцатиминутной выдержки экстракт легких масел в ацетонометанольном растворе фильтровали через обычный фильтр в делительную воронку на 1000 мл. Фильтровальную бумагу в колбе дважды промывали порциями (по 50—75 мл) исходной ацетонометанольной смесью, которую также сливали через фильтр в делительную воронку. Легкие масла выделялись в свободном виде из раствора (при добавлении равного объема 10%-ного водного раствора поваренной соли) и затем дважды масло промывали

от следов ацетона и метанола дистиллированной водой (1 : 1 по объему).

После высушивания свежепрокаленным хлористым кальцием получали легкие масла.

Для извлечения тяжелых масел в колбу с фильтровальной бумагой заливали 250 мл изопропилового спирта и на кипящей водяной бане при непрерывном помешивании доводили до кипения. Экстракт сливали в колбу и отфильтровывали через обычный бумажный фильтр, снабженный воронкой горячего фильтрования. Этот процесс повторяли 5—6 раз. После отгонки растворителя оставались тяжелые масла.

Аналогично кипящим гексаном выделяли из нанесенной на бумагу нефтяной пленки фракцию смол.

Как показал опыт, после трех-четырекратного экстрагирования гексановый раствор имел светло-желтый цвет.

Остаток на фильтровальной бумаге извлекали кипящим бензolem. После его отгона получали асфальтены.

Полученные продукты взвешивали и определяли процентное содержание их в пленке.

Авторы [146] считают, что при адсорбции компонентов нефти на фильтровальной бумаге ввиду ее малой полярности новообразований смол и асфальтенов не наблюдалось.

Статистическая обработка результатов исследований показала, что точность методики фракционирования пленочной нефти составляет 7%.

При изучении состава эффективного граничного слоя нефти предварительно определяли коэффициент светопоглощения растворов и слоя спиртобензольной смеси. В табл. 28 представлены результаты этих замеров.

Коэффициент светопоглощения нефти зависит от содержания в ней ароматических углеводородов, которые входят в состав высокомолекулярных соединений. Увеличение коэффициента светопоглощения растворов нефти с уменьшением толщины эффективного граничного слоя указывает на возрастание в нем смол и асфальтенов по мере приближения к твердой фазе.

Эти выводы подтверждаются результатами определения фракционного состава эффективных граничных слоев в зависимости от их толщины (табл. 29, рис. 53).

Анализ приведенных данных показывает, что для всех исследованных нефтей граничный слой нефти толщиной до 3 мкм отличается по составу от объемной нефти. Можно предположить, что свойства таких слоев отличаются от свойств объемной нефти.

Из табл. 29 видно, что при уменьшении толщины эффективного граничного слоя в нем наблюдается рост тяжелых масел, смол и асфальтенов. По-видимому, именно эти компоненты нефти участвуют в формировании структуры граничного слоя нефти.

Граничный слой нефти толщиной около 3 мкм для всех исследованных нефтей получен капиллярной вытяжкой на фильтровальной бумаге. Как видно из табл. 29, при уменьшении толщины

Таблица 28

Зависимость коэффициента светопоглощения нефти в эффективном граничном слое от его толщины

Месторождение	Толщина эффективного граничного слоя, мкм	Коэффициент светопоглощения
Манчаровское, Юсуповская площадь, скв. 408	Нефть в объеме 1,21 0,50 0,44 0,31 0,25	580 730 739 869 1098 1670
Манчаровское, скв. 377	Нефть в объеме 2,36 1,07 0,45 0,35 0,33 0,20 0,19	841 969 1070 1096 1150 1196 1237 1341
Яркеевская площадь скв. 377	Нефть в объеме 2,19 0,52 0,40 0,35 0,34	90 93 96 115 119 122
Каменноложское, скв. 72		

эффективного граничного слоя в нем растет содержание тяжелых масел, смол и асфальтенов. По-видимому, именно эти компоненты обусловливают формирование структуры граничного слоя нефти.

Для более убедительного доказательства этого, был проделан следующий эксперимент. Эффективный граничный слой нефти на контакте с кварцевым песком был получен капиллярной вытяжкой не только на фильтровальной бумаге, но и на мелкодисперсном песке фракции 0,05 и 0,02 мм, а также под действием центробежного поля (табл. 30).

Анализ полученных результатов показывает, что изменение состава нефти в граничном слое происходит лишь под действием поля твердой фазы.

Характер изменения содержания отдельных компонентов нефти в зависимости от расстояния до твердой поверхности позволяет

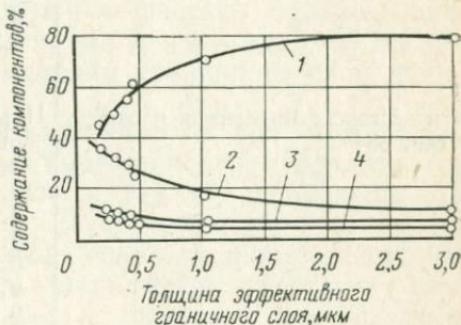


Рис. 53. Зависимость группового углеводородного состава граничного слоя нефти скв. 412 от толщины слоя.

1 — легкие масла; 2 — тяжелые масла;
3 — смолы; 4 — асфальтены

Таблица 29

Групповой углеводородный состав граничного слоя нефти в зависимости от его толщины

Месторождение	Толщина эффективного граничного слоя, мкм	Содержание, %			
		легких масел	тяжелых масел	смол	асфальтено-
Манчаровское, Юсуповская площадь, скв. 408	Нефть в объеме	86,5	3,7	5,1	4,7
	3,25	84,7	3,9	6,0	4,8
	1,21	82,4	4,5	7,1	4,9
	0,50	74,7	6,9	10,0	5,2
	0,44	65,8	14,0	13,1	6,6
	0,31	55,1	18,5	19,3	7,0
	0,24	45,5	20,4	25,8	7,8
	Нефть в объеме	80,5	9,1	6,5	3,7
	3,00	78,3	11,2	6,7	5,1
	1,14	70,3	17,4	7,0	5,3
Манчаровское, Юсуповская площадь, скв. 429	0,45	60,9	25,5	8,3	5,8
	0,41	54,5	30,0	9,1	6,0
	0,30	50,1	32,5	10,2	6,4
	0,22	45,2	35,3	10,8	7,0
	Нефть в объеме	59,1	21,4	10,5	5,8
	2,36	58,8	22,3	5,8	8,0
	1,07	57,4	23,2	4,7	8,7
	0,45	55,3	30,1	4,5	9,0
	0,35	52,3	33,2	4,0	9,2
	0,33	49,3	35,2	3,9	9,4
Манчаровское, Яркеевская площадь, скв. 377	0,20	38,3	45,4	3,8	9,6
	0,19	37,2	46,8	4,0	9,6
	Нефть в объеме	65,0	20,7	10,6	3,5
	2,93	60,7	22,3	10,7	3,8
	0,70	55,3	26,1	12,5	4,0
	0,55	52,2	30,3	14,8	4,3
	0,49	41,3	31,4	15,1	4,4
	0,40	36,2	39,5	17,8	4,3
	0,34	30,6	44,5	18,9	4,6
	0,30	20,5	51,0	20,0	5,0

уточнить толщину граничного слоя нефти. По литературным данным [141], поверхностный слой (или граничный слой) характеризуется эффективной толщиной, за пределами которой отклонение локальных свойств от их объемных значений становится несущественным.

Таким образом, толщина граничного слоя нефти может быть определена из условия

$$\frac{C - C_0}{C_0} = \varepsilon,$$

где C — концентрация данного компонента в граничном слое; C_0 — концентрация этого же компонента в нефти в объеме.

Величина ε должна быть достаточно малой.

Таблица 30

Результаты фракционирования нефти Манчаровского месторождения Яркеевской площади, скв. 384 эффективного граничного слоя

Толщина слоя, мкм	Содержание, %			
	легких масел	тяжелых масел	смол	асфальтенов
Объемная нефть	65,0	20,7	10,6	3,5
3,68	64,2	21,8	10,7	3,6
3,14	62,1	22,3	10,7	3,6
2,93	60,7	22,3	10,7	3,8
0,70	55,3	26,1	12,5	4,0
0,55	52,2	30,3	14,8	4,3
0,49	41,3	31,4	15,1	4,4
0,40	30,2	39,5	17,8	4,3
0,34	27,6	44,5	18,9	4,6
0,30	20,5	51,0	20,0	5,0

Приложение. Первые три слоя получены калиллярной вытяжкой соответственно на кварцевом песке фракций 0,05, 0,02 мм, фильтровальной бумагой, остальные — центробежным способом.

Закономерности изменения молекулярной массы асфальтенов и их коэффициентов светопоглощения по глубине граничного слоя нефти

Изучение группового углеводородного состава эффективного граничного слоя нефти различной толщины показало, что основными структурообразующими элементами граничного слоя являются смолы и асфальтены.

Для выяснения процесса формирования граничного слоя были исследованы смолы и асфальтены, выделенные из эффективных граничных слоев различной толщины, а также адсорбированные асфальтены.

Было установлено, что оптические свойства асфальтенов, извлеченных из адсорбционных слоев, отличаются от свойств асфальтенов, выделенных из объемной нефти. Причем с уменьшением толщины слоя нефти для всех исследованных нефтей уменьшается коэффициент светопоглощения асфальтенов, выделенных из эффективных граничных слоев нефти (рис. 54) [76].

Эти данные показывают, что при формировании граничного слоя происходит своеобразное распределение асфальтенов по их свойствам. Данное предположение подтверждается результатами измерения молекулярной массы асфальтенов, выделенных из эффективных граничных слоев нефти различной толщины (рис. 55).

Молекулярную массу асфальтенов определяют криоскопическим методом (растворитель бензол). В качестве термоизмерительного устройства используют термистор типа ММТ-4.

Температуру определяли по изменению сопротивления терми-

стора. Для этого предварительно строили калибровочную кривую зависимости сопротивления термистора от температуры.

Анализ зависимостей $K_{\text{сп. а}} = f(h)$ и $M_a = f(h)$ указывает на то,

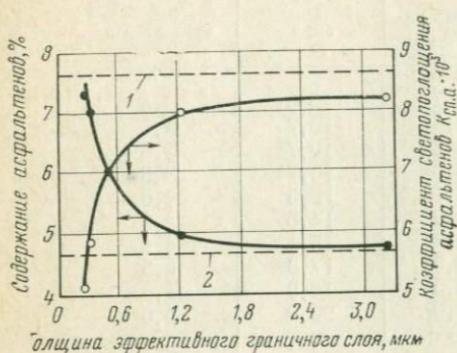


Рис. 54. Зависимость содержания асфальтенов и коэффициента светопоглощения асфальтенов от толщины граничного слоя нефти скв. 408.

1 — коэффициент светопоглощения; 2 — содержание асфальтенов

Рис. 55. Зависимость молекулярной массы асфальтенов от толщины граничного слоя нефти скв. 384.

1 — асфальтены, выделенные из нефти в объеме; 2 — адсорбированные асфальтены

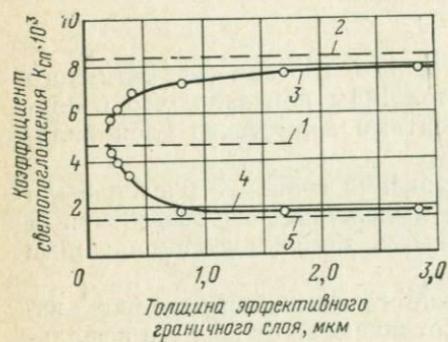


Рис. 56. Изменение коэффициента светопоглощения смол асфальтенов по толщине граничного слоя нефти скв. 429

1 — адсорбированные асфальтены; 2 — асфальтены, выделенные из нефти; 3 — асфальтены; 4 — смолы; 5 — смолы, выделенные из нефти

что в первую очередь адсорбируются асфальтены с наименьшей молекулярной массой, имеющие в своем составе большее количество металло-порфириновых комплексов [106]. По-видимому, именно эти асфальтены являются базой для построения граничного слоя.

Коэффициент светопоглощения смол (рис. 56) по мере приближения к твердой поверхности растет, а коэффициент светопоглощения асфальтенов падает, т. е. в адсорбционном слое находятся асфальтены, нерастворимые в *n*-гексане, но обладающие свойствами, близкими к свойствам смол.

По результатам исследований можно ориентировочно оценить

толщину адсорбционного слоя. При экстраполировании кривой $M_a=f(h)$ в область меньших значений h до пересечения с прямой AB , соответствующий молекулярной массе асфальтенов адсорбционного слоя, получаем ориентированную толщину этого слоя (см. рис. 55).

Для нефти скв. 384 на контакте с кварцевым песком она составляет 0,24 мкм.

Ниже приведены толщины адсорбционных слоев для нефти Манчаровского месторождения.

Номер скважины	429	378	384
Содержание асфальтенов, %	3,7	3,9	3,5
Толщина адсорбционного слоя, мкм	0,14	0,10	0,24

Интересно отметить, что экстраполирование кривой (рис. 57) $K_{\text{сп.а}}=f(h)$ для радиуса порового канала около 9 мкм (кварцевый песок) дает то же значение толщины адсорбционного слоя, что и экстраполирование кривой $M_a=f(h)$.

Анализ зависимостей $K_{\text{сп.а}}=f(h)$ (см. рис. 57) для капилляров различного радиуса показывает, что толщина адсорбционного слоя нефти является функцией радиуса капилляров: с увеличением радиуса капилляров толщина адсорбционного слоя уменьшается. Эти результаты подтверждают теоретические исследования А. И. Русанова [159, 160].

Зависимость толщины граничного слоя нефти от характеристики твердой подложки

Для выяснения зависимости толщины граничного слоя от характеристики твердой фазы были проведены исследования на приборе с плоскопараллельными дисками с подложками различной природы [105]. В качестве твердых подложек были использованы диски из кварца, доломита и керамики. Поверхность этих дисков была обработана по 13—14 классу.

Анализ полученных данных показывает (рис. 58), что при прочих равных условиях толщина граничного слоя зависит от природы твердой подложки. Толщина граничного слоя нефти на доломите и керамике значительно больше, чем на кварце. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что наличие ионов щелочноземельных металлов в доломите и керамике обуславливает наряду с физической и химической адсорбцией, способствующую формированию граничных слоев большей прочности.

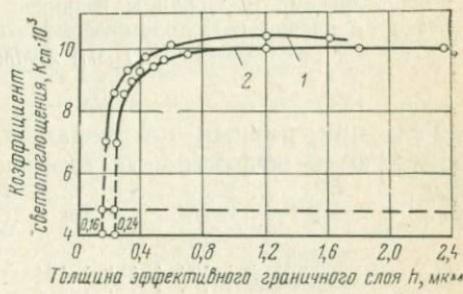


Рис. 57. Зависимость коэффициента светопоглощения асфальтенов по толщине граничного слоя нефти при радиусе капилляров, мкм
1—62,5; 2—9,0



Рис. 58. Зависимость толщины граничного слоя нефти от величины удельной нагрузки на кварце (а), доломите (б), керамике (в), для различных скважин.
1—377; 2—378; 3—397

Так, при равных нагрузках на подложках разной природы формируются эффективные граничные слои следующей толщины, мкм:

	скв. 377	скв. 378	скв. 997
Кварц	0,8	0,36	0,12
Керамика	3,4	0,75	0,70

Исследование сдвиговой упругости граничного слоя нефти

Для решения задач рациональной разработки нефтяных месторождений необходимо изучить состояние жидких фаз в фиксированных узких зазорах, какими являются поровые каналы и трещины коллекторов [172]. Поэтому структурно-механические свойства нефти были изучены резонансным методом. Отличие резонансного метода состоит в том, что этот метод позволяет проводить динамические исследования на звуковых частотах в широком интервале температур и скоростей сдвига при фиксированной постоянной по времени величине рабочего зазора.

Поскольку высокомолекулярные соединения нефти играют основную роль в формировании граничного слоя на твердой фазе, необходимо было оценить влияние содержания асфальтенов на толщину граничного слоя и его реологические характеристики.

Для этого были приготовлены модели: деасфальтированная нефть, нефть с содержанием 1 и 4% асфальтенов и исходная нефть с 5,8% асфальтенов. Исследования проводили по методике [116].

На рис. 59 представлены типичные зависимости сдвига резонансной частоты от величины зазора для неполярных (вазелиновое масло) и полярных (исследуемые модели нефти) жидкостей. Линейность и сходимость к началу координат кривой 1 свидетельствует о наличии у вазелинового масла объемного модуля

сдвига. Это согласуется с результатами работы [13, 152] и одновременно подтверждает корректность применяемой методики исследования.

Для полярных жидкостей (кривая 2) можно выделить два прямолинейных участка. Это указывает на наличие у данной жидкости особой граничной упругости. По наклону выделенных участков можно определить по формуле (74) ее упругий модуль сдвига. Рассчитанные значения упругого модуля сдвига для исследуемых моделей приведены в табл. 31.

Таблица 31

Значения модуля упругости сдвига G' , толщины граничного слоя $h_{\text{гр}}$ и его твердообразной части h_{TB} исследованных жидкостей

Жидкость	Граничный слой, G' , дин/см ²	Жидкость в объеме G' , дин/см ²	$h_{\text{гр}}$, мкм	h_{TB} , мкм
Деасфальтированная нефть	$6,3 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$	1,2	0,05
То же +1% асфальтенов	$7,4 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	1,7	0,11
То же +4% асфальтенов	$22,5 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$	3,1	0,27
Исходная нефть	$52,1 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	5,0	0,34

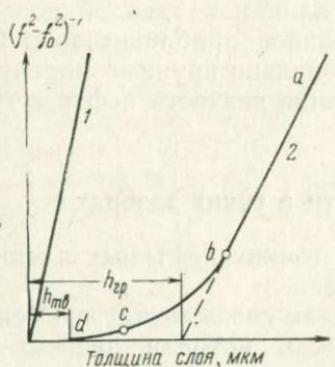


Рис. 59. Количественная зависимость $(f^2 - f_0^2)^{-1}$ от половинной толщины слоя для вазелинового масла (1) и исследованных моделей нефти (2)

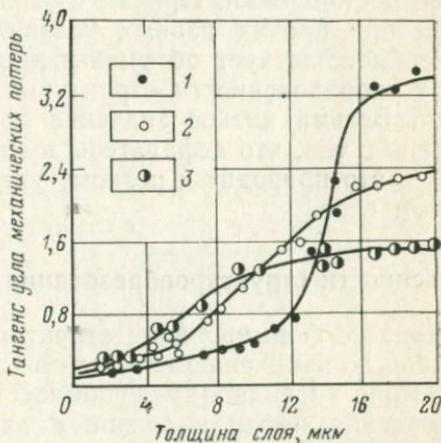


Рис. 60. Зависимость тангенса угла механических потерь от толщины граничного слоя нефти
1 — исходная нефть +5,8% асфальтенов;
2 — деасфальтированная нефть +4% асфальтенов; 3 — то же, +1% асфальтенов

С увеличением концентрации асфальтенов быстро растет модуль упругости граничного слоя, тогда как объемный модуль упругости деасфальтированной нефти и растворов асфальтенов в ней почти одинаковы.

Полученные результаты дают возможность экстраполяцией линейного участка ab (как это было сделано в работе [13]) оценить толщину граничного слоя и влияние его на содержание асфальтенов.

Определенная подобным образом толщина граничного слоя, в первом приближении, оказалась пропорциональной концентрации асфальтенов в нефти.

Экстраполяция линейного участка cd приводит к пересечению с осью абсцисс в точке при $h>0$. Это может быть только при наличии твердообразного слоя, поскольку без него переход сдвига частоты от $+\infty$ до $-\infty$ при $h>0$ невозможен [152]. Толщина твердообразной части граничного слоя приведена в табл. 31.

Важно отметить, что величина граничного слоя, определенная описанным методом, удовлетворительно совпадает с результатами, изложенными выше (см. табл. 23), а толщина его твердообразной части — с толщиной адсорбционного слоя, определенного другим способом (см. рис. 57).

Для исследованных моделей нефти, имеющих особую граничную упругость, наблюдается зависимость тангенса угла механических потерь ($\operatorname{tg} \phi$) от толщины пленки: с уменьшением толщины слоя тангенс уменьшается. Из рис. 60 видно, что при приближении к твердой фазе тангенс угла механических потерь быстро уменьшается и в области $h_{\text{гр}}$ его значения остаются более или менее постоянными. Причем с увеличением концентрации асфальтенов при прочих равных условиях значение $\operatorname{tg} \phi$ уменьшается, что свидетельствует об уменьшении диссипативных потерь вследствие упорядоченности структуры под влиянием твердой поверхности. Весьма низкое значение $\operatorname{tg} \phi$, равное приблизительно 0,2, связано с тем, что асфальтены имеют довольно крупные молекулы [139], а это приводит к резкому увеличению вязкости нефти в граничном слое.

Особенности структурообразования нефти в узких зазорах

Процесс формирования структуры в тонких нефтяных пленках изучали по изменению вязкости во времени.

Из рис. 61 видно, что существует четкая связь между временем нахождения нефти в зазоре и вязкостью, которая зависит от свойств нефти и величины зазора между твердыми поверхностями. С увеличением времени выдержки изменение вязкости происходит по кривой, стремящейся к насыщению. Подобная зависимость характерна для систем, в которых формируется сетчатая структура. Процесс структурообразования в подобных системах может быть охарактеризован предельным значением вязкости η_∞ .

Экспериментальное определение значений η_∞ довольно трудно, так как на конечной стадии структурообразования скорость изменения вязкости становится незначительной. Однако графическим анализом экспериментальных кинетических кривых структурообразования можно получить хорошо воспроизводимые значения η_∞ .

для конкретных условий процесса. Выражая η как функцию изменения вязкости $\Delta\eta$ для постоянного промежутка времени можно построить кривую (рис. 62). Ниже приведены значения η_∞ (Π) для исследованных нефти ($\Delta t=2,5$) в зависимости от величины зазора h (мкм).

Номер скважины	Зазор 2,1	Зазор 20,3
377	1,76	1,29
378	1,25	0,95

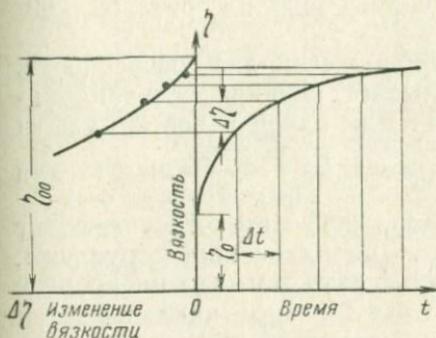
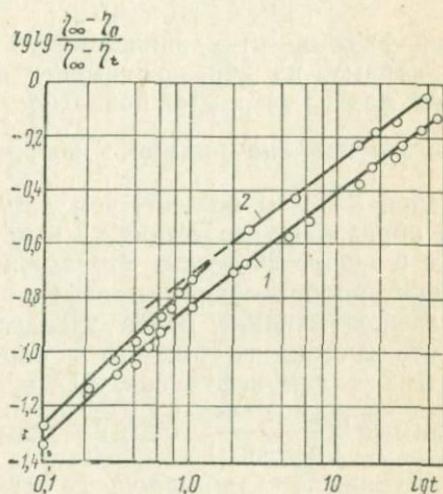


Рис. 61. Схема графического определения предела структурообразования

Рис. 62. Зависимость $\lg \lg \frac{\eta_\infty - \eta_t}{\eta_\infty - \eta_0}$ от $\lg t$ (нефть скв. 378) при величине зазора, мкм.

1 — 2,1; 2 — 20,3



Из этих данных следует, что предельное значение вязкости η_∞ определяется как величиной зазора, так и свойствами нефти. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что полученные кривые кинетики структурообразования нефти в узких зазорах можно описать экспоненциальным уравнением

$$\eta(t) = \eta_\infty - (\eta_\infty - \eta_0) \exp(-kt^n), \quad (74)$$

где $\eta(t)$ — величина вязкости в момент времени t ; η_0 и η_∞ — соответственно нижняя и верхняя границы интервала изменения вязкости; k и n — параметры, которые могут быть найдены по способу наименьших квадратов [150].

Это уравнение соответствует предельному (начальному и конечному) состоянию процесса. Так, из него следует, что при $t=0$ (сразу после введения нефти в зазор) $\eta=\eta_0$, а при $t \rightarrow \infty$ (в конце процесса структурообразования).

Уравнение (74) можно представить в удобном безразмерном виде

$$\frac{\eta_\infty - \eta(t)}{\eta_\infty - \eta_0} = \exp(-kt^n).$$

Тогда

$$\lg \lg \frac{\eta_{\infty} - \eta_0}{\eta_{\infty} - \eta(t)} = \lg(k \lg l) + n \lg(t),$$

т. е. наклон прямой $\lg \lg \frac{\eta_{\infty} - \eta_0}{\eta_{\infty} - \eta(t)} \div \lg t$ должен быть равен n , а отрезок ординаты, отсеченной экстраполяцией $\lg t = 0$, определяет параметр k .

Зависимость $\lg \lg \frac{\eta_{\infty} - \eta_0}{\eta_{\infty} - \eta(t)}$ от $\lg t$ приведена на рис. 62, 63.

При анализе этих зависимостей обнаружены две особенности. Во-первых, на эту зависимость оказывает влияние величина зазора между твердыми поверхностями. Для одной и той же нефти тангенс наклона прямой в координатах $\lg \lg \frac{\eta_{\infty} - \eta_0}{\eta_{\infty} - \eta(t)} \div \lg t$ для зазора 2,1 мкм больше, чем для зазора 20,3 мкм, что указывает на образование в зазоре 2,1 мкм более упорядоченной структуры, чем в зазоре 20,3 мкм. Это можно объяснить тем, что на процесс структурообразования в нефтяном слое 2,1 мкм накладывается взаимное влияние полей твердых поверхностей. Другая особенность состоит в том, что с определенного момента (например, с 0,62 ч для нефти скв. 377 в зазоре 2,1 мкм) кривая зависимости $\lg \lg \frac{\eta_{\infty} - \eta_0}{\eta_{\infty} - \eta(t)}$ от $\lg t$ отклоняется от первоначальной прямой линии (I стадия процесса структурообразования) и появляется новая зависимость (II стадия). В связи с этим параметры уравнения (74) также изменяются (табл. 32).

Таблица 32

Значения параметров k и n

Зазор, мкм	k		n	
	I стадия	II стадия	I стадия	II стадия
<i>Нефть скв. 377</i>				
2,1	0,311	0,275	0,853	0,589
20,3	0,356	0,342	0,795	0,549
<i>Нефть скв. 378</i>				
2,1	0,344	0,332	0,554	0,422
20,3	0,405	0,415	0,546	0,441

Таким образом, кривые кинетики структурообразования отражают две стадии в процессе формирования структуры нефтяной пленки. В конце первой стадии, по нашим представлениям, на-

базе адсорбционного слоя образуется пространственный каркас коагуляционной структуры, подобный обычным тиксотропным структурным сеткам, в которых агрегаты макромолекул связаны ван-дерваальсовыми силами. Коагуляционный характер структуры на этой стадии подтверждается ее полной обратимостью при механическом разрушении. Продолжительность этой стадии находится в прямой зависимости от величины зазора и уменьшается с увеличением содержания асфальтенов в нефти. Причем, вязкость нефти в тонком слое по истечении первой стадии зависит от толщины этого слоя.

На протяжении второй стадии происходит процесс упрочнения структуры, интенсивность повышения вязкости падает.

Уравнение кинетики структурообразования (74) хорошо оправдывается экспериментальными данными (рис. 64, а, б). Многократная проверка использования этого уравнения при описании процесса структурообразования различных нефтей показала вполне удовлетворительную сходимость расчетных и экспериментальных данных. Средняя абсолютная погрешность взаимного отклонения расчетных и опытных данных не превышает 3%; максимальная погрешность по отдельным замерам составляет 5%.

Исследование вязкости нефти в узких зазорах

Экспериментальные данные вискозиметрических измерений для всех изученных нефтей представляют собой зависимости эффективной вязкости η от режима деформирования (скорости сдвига или напряжения сдвига γ при температурах 15—65°C).

При малых скоростях и напряжениях сдвига вязкость нефти не зависит от режима деформирования и при некоторых значениях скорости и напряжения остается практически постоянной величиной η_0 . Повышение скорости сдвига приводит к уменьшению эффективной вязкости (рис. 65). Существование начальной области постоянства наименьшей предельной вязкости при малых градиентах скорости свидетельствует о том, что разрушение про-

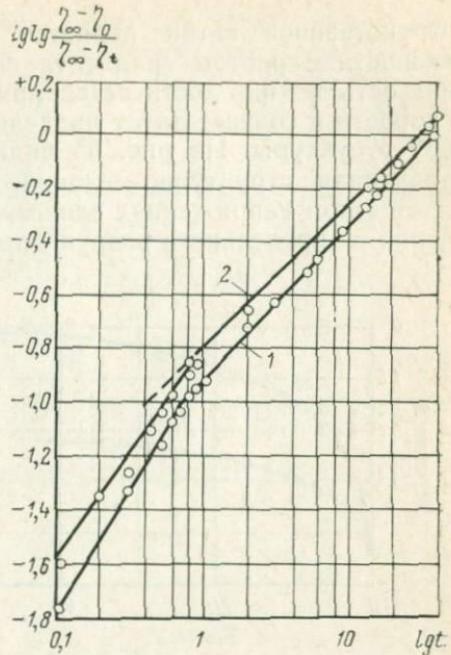


Рис. 63. Зависимость $\lg \lg \frac{\eta_0 - \eta_t}{\eta_\infty - \eta_t}$ от $\lg t$ (нефть скв. 377) при величине зазора, мкм.
1—2,1; 2—20,3

странственной сетки является основной причиной уменьшения вязкости с ростом градиента скорости. Наименьшая предельная вязкость $\eta = \eta_m$ достигается при достаточно больших градиентах скорости и соответствует предельным разрушениям пространственной структуры. Из рис. 65 видно, что аномалия вязкости, обусловленная структурно-механическими свойствами нефти, проявляется при напряжениях сдвига, не превышающих граничного значения τ_m предельного разрушения структуры.

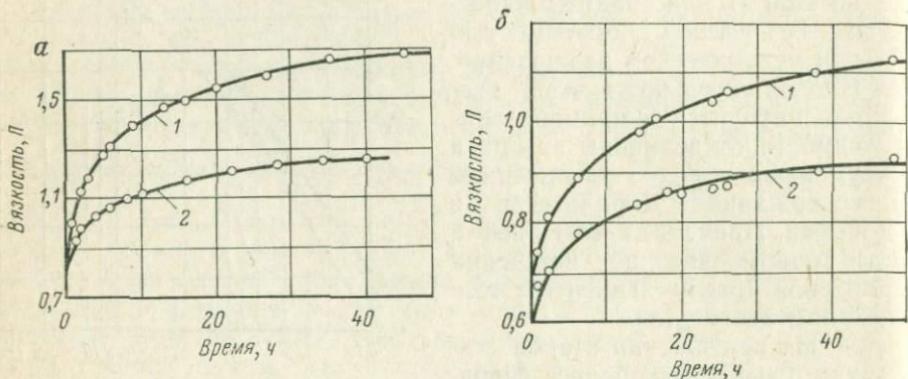


Рис. 64. Изменение вязкости во времени. Кривые рассчитаны по формуле (74), точки экспериментальные, нефти скв. 377 (а) и скв. 378 (б) при величине зазора, мкм.

1—2,1; 2—20,3

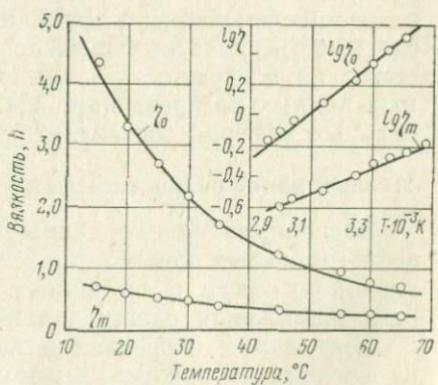
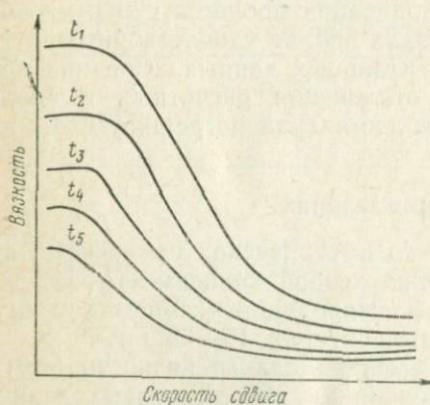


Рис. 65. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига при $t_1 > t_2 > t_3 > t_4 > t_5$

Рис. 66. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости и вязкости предельно разрушенной структуры от температуры

Повышение температуры от 15 до 65°С приводит к резкому снижению предельной вязкости η_0 (рис. 66). Согласно теории Френкеля — Эйринга

$$\eta = A e^{-\frac{\Delta G}{RT}}, \quad (75)$$

где A — константа; T — температура в К; ΔG — свободная энергия активации вязкого течения.

По второму закону термодинамики $\Delta G = \Delta H - T\Delta s$, где ΔH и Δs — изменение энталпии и энтропии вязкого течения. Поэтому можно написать

$$\eta = A' e^{-\frac{\Delta s}{R}} e^{\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (76)$$

Δs мало изменяется с температурой в пределах жидкого агрегатного состояния, поэтому $e^{-\frac{\Delta s}{R}}$ практически не зависит от температуры. Таким образом, получим

$$\eta = A' e^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (77)$$

а после логарифмирования

$$\lg \eta = \lg A' + \frac{\Delta H}{2,3R} \frac{1}{T}. \quad (78)$$

Изображая графически зависимости $\lg \eta_0$ и $\lg \eta_m$ от величины, обратной температуре $1/T$, согласно уравнению (78), получим прямую линию, по наклону которой $\Delta H/2,3R$ можно определить ΔH — теплоту (энталпию) вязкого течения нефти. Термопла активации вязкого течения уменьшается при аномалии вязкости от 7,0 до 4,1 ккал/моль (рис. 67). Это также свидетельствует о разрушении пространственной сетки в процессе течения.

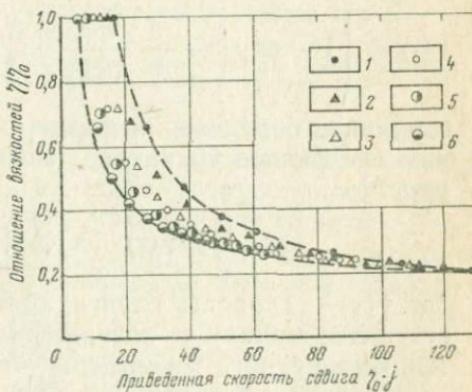
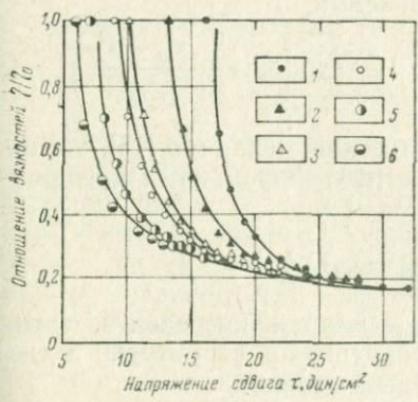


Рис. 67. Зависимость отношения эффективной к наибольшей ньютоновской вязкости от напряжения сдвига при температуре, °С.
1—20; 2—25; 3—30; 4—35; 5—45; 6—55

Рис. 68. Зависимость отношения эффективной к наибольшей ньютоновской вязкости от приведенной скорости сдвига (обозначения см. рис. 67)

Аномалия вязкости, как уже указывалось, проявляется в том, что под действием напряжений и деформаций сдвига вязкость уменьшается. Чтобы оценить, насколько интенсивно уменьшается вязкость в различных нефтях, удобно пользоваться приведенной вязкостью $\eta_r = \eta/\eta_0$. Для всех нефтей в ньютоновской области течения $\eta = \eta_0$ и $\eta_r = 1$. При этом отношение η/η_0 тем меньше, чем больше аномалия вязкости. Следовательно, η_r является показателем аномалии вязкости, т. е. мерой разрушения сетки при сдвиге.

Значения приведенной вязкости нефтей должны сравниваться при одинаковой интенсивности механического воздействия, которая достигается при одинаковых напряжениях сдвига τ . Если заданы значения γ , то вязкостные свойства нефтей сравниваются при одинаковых значениях η_0 , γ , так как для разных нефтей (или разных температурах для одной и той же нефти) при одинаковом τ величина γ тем больше, чем меньше η_0 . Величина $\gamma_2 = \eta_0 \gamma$ называется приведенной скоростью сдвига.

Зависимость η_r от γ_2 при разных температурах (рис. 68) приблизительная, поэтому на рисунке она выглядит полосой, в которой располагаются экспериментальные точки.

В работах [23, 83] на основании исследований жидкокообразных и твердообразных дисперсных систем показано, что аналитическое выражение текучести $\varphi(\tau)$ структурированных систем имеет вид

$$\varphi = \varphi_0 + (\varphi_m - \varphi_0)x(\tau), \quad (79)$$

где τ — напряжение сдвига; φ_0 — коэффициент текучести практически неразрушенной структуры; φ_m — коэффициент текучести предельно разрушенной структуры; $x(\tau)$ — искомая функция степени разрушения структуры.

Если в выражении (79) степень структурных связей пространственной сетки $x(\tau)$ моделировать законом

$$x(\tau) = \left[1 - \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{\tau^2 - \tau_2^2}{\tau_i^2} \right) \right] : \left[1 - \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{\tau_m^2 - \tau_2^2}{\tau_i^2} \right) \right] \quad (80)$$

и принять определения физико-химической механики [15], то получим следующее уравнение течения структурированных дисперсных систем:

$$\dot{\gamma}(\tau) = \tau [\varphi_0 + (\varphi_m - \varphi_0)x(\tau)], \quad (81)$$

где $\dot{\gamma}(\tau)$ — скорость сдвига; τ_2 и τ_m — напряжение сдвига, соответствующее началу и завершению разрушения структуры; τ_i — напряжение сдвига точки перегиба кривой течения.

Из анализа уравнения (81) следует, что при $\tau < \tau_2$ оно представляет собой линейное уравнение течения практически неразрушенной структуры

$$\dot{\gamma}(\tau) = \varphi_0 \tau. \quad (82)$$

Тогда полная удельная мощность, расходуемая на поток, согласно [82] имеет вид

$$H = H_0 + \Delta H. \quad (83)$$

Из данных (рис. 69) следует, что на разрушение пространственной структуры нефти в узких зазорах в исследуемой области температур расходуется до 32% полной удельной мощности.

Механизм течения нефти в узких зазорах

Согласно существующим представлениям форма кривых течения нефти (скв. 378 и 377 при 20°C) в узких зазорах (рис. 70) указывает на то, что нефти являются коллоидными системами со структурой коагуляционного типа, где дисперсионной средой являются жидкие углеводороды и смолы, а дисперсной фазой — асфальтены.

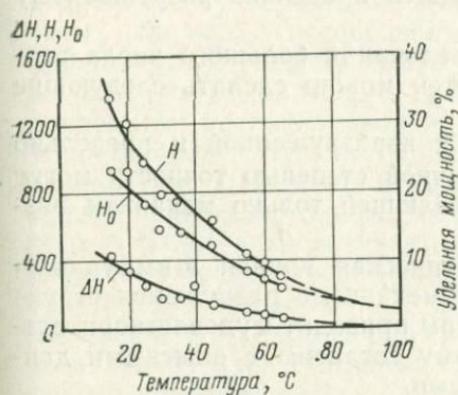


Рис. 69. Зависимость ΔH , H_0 и H от температуры

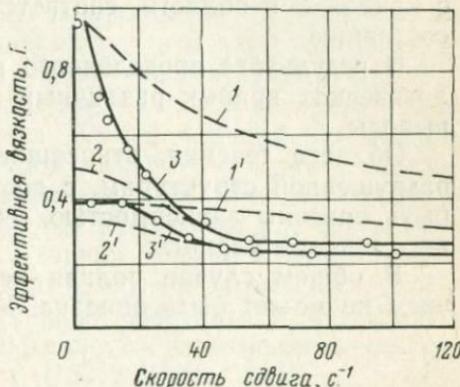


Рис. 70. Изменения эффективной вязкости от скорости сдвига нефтей скв. 377 (1—3) и скв. 378 (1'—3').

1, 1' — без учета разрушения структуры; 2, 2' — без учета тиксотропного восстановления структуры; 3, 3' — с учетом разрушения и восстановления структуры

Снижение вязкости нефти при увеличении скорости сдвига может быть вызвано либо ослаблением связи между частицами дисперсной фазы (механизм Эйринга), либо разрушением связи между этими частицами с увеличением напряжения сдвига.

Если при снижении вязкости связь между частицами ослаблена, то, согласно [15], изменение вязкости от скорости сдвига должно описываться уравнением

$$\eta = (\eta_0 - \eta_m) \frac{B(2t\dot{\gamma})}{2t\dot{\gamma}} + \eta_m, \quad (84)$$

где η_0 и η_m — вязкость неразрушенной и предельно ослабленной структур; $B(2t\dot{\gamma})/2t\dot{\gamma}$ — табулированная функция; t — время релаксации, соответствующее данному состоянию структуры.

При увеличении скорости сдвига эффективная вязкость нефти меняется примерно в три раза. На этом рисунке кривые 1 и 1' — теоретические, без учета разрушения структуры согласно уравнению (84) с постоянным значением времени релаксации $t=t_0$; кривые 2 и 2' соответствуют предельно разрушенной структуре и рассчитаны по уравнению (84) без учета тиксотропного восстановления структуры при постоянном значении времени релаксации $t=t_m$; кривые 3 и 3' построены в соответствии с теоретической зависимостью (84) с учетом разрушения структуры, время релаксации изменяется согласно [147]. Для рассмотренных примеров наблюдается удовлетворительное соответствие расчетной кривой и экспериментальных данных.

Теоретическая зависимость, соответствующая уравнению (84), представляет собой переход при увеличении скорости сдвига кривой 1 с постоянным максимальным значением периода релаксации t_0 к кривой 2 с минимальным значением t_m , совпадая с кривой 1, когда течение происходит без разрушения структуры, и с кривой 2 в области, соответствующей предельно разрушенному состоянию.

В результате проведенного исследования большого числа реологических кривых различных нефтей можно сделать следующие выводы.

Области течения, относящиеся к неразрушенной и предельно разрушенной структурам, с достаточной степенью точности могут быть описаны зависимостью, учитывающей только механизм вязкого течения Эйринга.

В общем случае полная реологическая кривая этим уравнением не может быть описана. Учет механизма разрушения структуры приводит к удовлетворительному согласию с опытными данными.

Описание реологических кривых с учетом и без учета разрушения структуры позволяет количественно оценить долю изменения вязкости из-за разрушения структуры в процессе течения. Изменение вязкости при разрушении структуры $\Delta\eta = \eta_a - \eta$ для нефтей скв. 378 и 377 при 20°C от скорости сдвига показано на рис. 71; η_a — вязкость, рассчитана по формуле (84) при $t=t_0$, т. е. с учетом действия только механизма Эйринга, максимум соответствует скорости сдвига, при которой изменение вязкости из-за разрушения максимально.

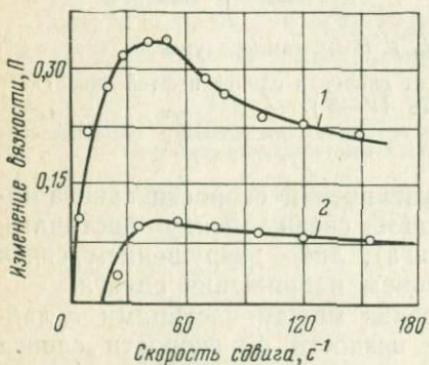


Рис. 71. Зависимость разности расчетной эффективной вязкости без учета разрушения структуры и экспериментальной эффективной вязкости от скорости фильтрации.

1 — нефти скв. 377; 2 — нефти скв. 397

Глава V

ВЛИЯНИЕ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ НЕФТИ НА ЕЕ ФИЛЬТРАЦИЮ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Вопросу фильтрации нефти в гранулированных коллекторах посвящено большое число исследований. Анализ литературных данных показывает, что подавляющее число исследователей отмечает снижение расхода при фильтрации нефти [12, 88, 66, 116, 178]. Величина уменьшения проницаемости в этих исследованиях колебалась от нескольких до десятков процентов. Однако результаты отдельных исследований показали, что при соблюдении определенных условий нефти и их модели фильтруются без снижения расхода [13, 20], т. е. проницаемость по нефти равна проницаемости по неполярной жидкости. Таким образом, по мнению этих авторов затухание фильтрации нефти — следствие неправильной их подготовки к исследованию. Но в этих же исследованиях приведены данные, из которых следует, что для арланских нефти фильтрация затухает при течении нефти в уплотненном кварцевом песке, что не наблюдается при течении нефти в образцах продуктивных пород. Полученные результаты объясняют различием структуры порового пространства уплотненного кварцевого песка и продуктивных пород [13, 20], что вряд ли можно считать правомерным.

Рассмотрим причины, которые вызывают изменение проницаемости породы при фильтрации в ней жидкости. Известно, что если растворенное в жидкости вещество понижает свободную энергию поверхности, то процесс адсорбции будет идти самопроизвольно. Исследования Лангмюра и Гаркинса показали, что в поверхностном слое молекулы ориентированы определенным образом относительно поверхности раздела. А. Н. Фрумкин, П. А. Ребиндер, А. Б. Таубман и др. указывали, что поверхностная активность и ориентация молекул в поверхностном слое определяются их структурой.

Из литературных данных видно, что все нефти мира обладают поверхностной активностью. Результаты исследований показали (см. гл. I), что поверхностная активность нефти зависит от металлопорфириновых комплексов, ассоциирующихя в асфальтосмолистых компонентах нефти. При этом содержание металлопорфириновых комплексов в асфальтенах на порядок выше, чем в смолах. Связи металлопорфириновых комплексов с высокомолекулярными соединениями нефти настолько велики, что, адсорби-

руясь на границах раздела нефть — породообразующие минералы, они увлекают за собой асфальтены и смолы, которые, по-видимому, являются стабилизаторами адсорбционных слоев. Об этом свидетельствуют результаты исследований, которые показали резкое увеличение содержания асфальтосмолистых компонентов в адсорбционном слое (см. главу II). Учитывая сложность строения молекулы асфальтенов, их высокую молекулярную массу, следует считать, что толщина адсорбционного слоя относительно велика.

Исследования в области физики граничного слоя (см. главы III, IV) и наши исследования граничного слоя нефти показали, что на базе адсорбционного образуется структурированный слой жидкости, обладающий повышенной вязкостью и упругостью к сдвигу. Комплекс проведенных нами исследований позволил установить, что структурирование нефти в условиях пористой среды идет от твердой фазы в глубь объема. Поэтому если величина граничного слоя соизмерима с радиусом порового канала, то вязкость жидкости в таком канале будет больше вязкости этой же жидкости в свободном объеме. По данным исследования Г. И. Фукса [188], вязкость граничных слоев некоторых масел выше их вязкости в объеме более чем в пять раз. Наши исследования показали, что вязкость граничного слоя превышает вязкость в объеме для некоторых нефтей в 10 и даже 15 раз.

Из изложенного следует, что авторы, экспериментально установившие отсутствие затухания фильтрации нефтей в пористых средах, допустили в исследованиях методические ошибки.

Известно, что нефтяной коллектор представляет собой сложную систему разноразмерных капилляров, сообщающихся между собой. Даже в пределах небольшого объема наблюдается значительное различие в проницаемостях. Вязкость нефти при прочих равных условиях будет тем больше, чем меньше радиус капилляра. В условиях реального коллектора на одном и том же участке пласта, в пределах которого изменением компонентного состава нефти можно пренебречь, микронеоднородность коллектора и фильтрационная характеристика нефти находятся в зависимости от порометрической характеристики породы. Затухание фильтрации нефти проявляется тем сильнее, чем меньше радиус поровых каналов. В то же время вязкостная характеристика по глубине граничного слоя будет возрастать по мере приближения к твердой фазе. Следовательно, толщина эффективного граничного слоя нефти на поверхности капилляра в условиях течения нефти зависит от перепада давлений на концах капилляра.

На основании изложенного в предыдущих главах можно утверждать, что фильтрационная характеристика нефти в пористой среде зависит от структуры порового пространства породы, ее минералогического состава, компонентного состава нефти и перепада давления. Такое утверждение можно делать лишь на основании результатов прямых экспериментов по фильтрации нефти в модельных и реальных пористых средах. Этим исследованиям и посвящена настоящая глава.

Экспериментальная аппаратура

В опытах по фильтрации нефти в единичных капиллярах и пористых средах использовали как стандартные установки, так и созданные автором с сотрудниками. Описываемые ниже установки позволяют вести исследования в атмосферных и пластовых условиях; при постоянных расходах жидкостей и перепадах давлений.

Установка для создания постоянных малых перепадов давлений в атмосферных условиях

Эта установка обеспечивает непрерывную подачу вакуумированной жидкости при любом постоянном заданном напоре столба фильтрующейся жидкости с максимальной погрешностью около 0,3 см.

Порядок работы на установке следующий (рис. 72).

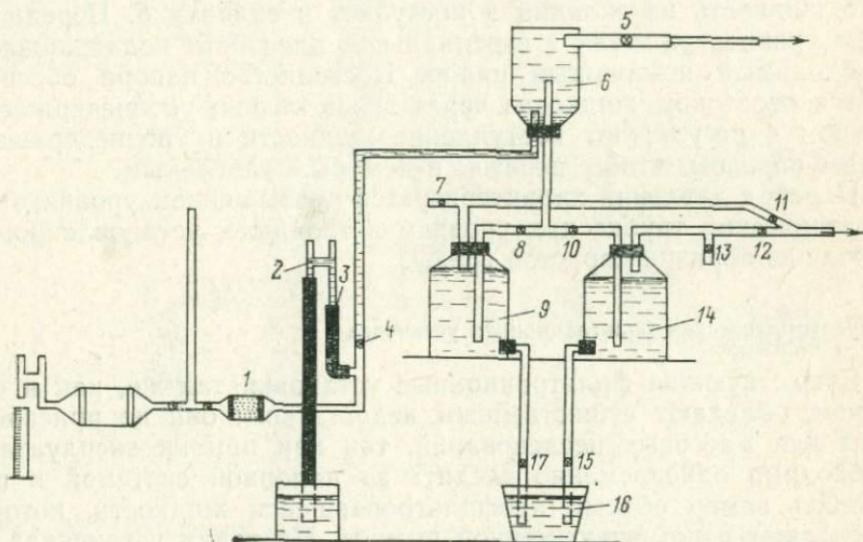


Рис. 72. Схема установки для создания постоянных малых перепадов давлений в атмосферных условиях

При всех закрытых кранах включается вакуум-насос, после чего открываются краны 11 и 12. По истечении 10—15 мин (время, необходимое для эвакуации воздуха из подводящей системы и склянок 9 и 14) открывают краны 17 и 15, концы которых оттянуты под капилляр и погружены в емкость 16, заполненную водой. Учитывая, что малейшее содержание механических примесей в жидкости приводит к затуханию фильтрации, желательно помимо фильтра 3 перед образцом пористой среды поставить фильтры—воронки Шотта на концы кранов 17 и 15. Под действием вакуума жидкость из емкости 16 поступает в склянки 9 и 14. Оттянутые капиллярные кончики кранов 17 и 15 обеспечивают медленное

поступление жидкости в склянки, что способствует быстрой эвакуации воздуха из жидкости. Когда склянки 9 и 14 будут заполнены, закрывают краны 17 и 15 и продолжают вакуумирование жидкости в течение полутора — двух часов. Вслед за тем закрывают краны 11 и 12 и отключают вакуум-насос. Открывают краны 5, 7, 8, 10 и 13 и включают вакуум-насос у крана 5. Тогда жидкость под действием вакуума из склянок 9 и 14 начнет поступать в склянку 6, когда она будет заполнена, закрывают краны 5, 8, 10. После чего вновь заполняют склянки 9 и 14 по описанному методу.

При подаче жидкости в систему склянки 9 и 14 работают поочереди, т. е. в момент работы склянки 12 заполняют жидкостью с последующим вакуумированием склянку 14 и наоборот. Когда все три склянки 6, 9, 14 заполнены жидкостью, и она в них отвакуумирована, открывают краны 7, 8 и 4.

При открытом кране 7 жидкость из склянки 6 по трубочке 3 начнет поступать в уровнедержатель 2. Когда жидкость склянки 6 израсходована, в склянке образуется вакуум, под действием которого жидкость из склянки 9 поступает в склянку 6. Передвижением уровнедержателя в вертикальной плоскости поддерживается необходимый постоянный напор. Постоянство напора обеспечивается перетоком жидкости через левое колено уровнедержателя. Краном 4 регулируют поступление жидкости в уровнедержатель таким образом, чтобы переток в нем был капельным.

Перепад давлений характеризуется превышением уровня в пьезометрической трубке над уровнем в тройнике, установленном на выходе из образца пористой среды.

Полуавтоматическая фильтрационная установка

Существующие фильтрационные установки так же, как и описанная, обладают существенным недостатком: они не приспособлены для массовых исследований, так как при их эксплуатации необходимо одновременно следить за напорной системой и производить замер объема профильтровавшейся жидкости, который определяют с помощью мерной посуды. На таких установках невозможно исследовать большое число образцов пористой среды одновременно. Опыт показывает, что один человек может обслуживать одновременно не больше пяти установок, т. е. можно одновременно исследовать не более пяти образцов. Учитывая, что в ряде случаев опыты по фильтрации длительны, а для установления закономерностей требуется проведение десятков опытов, этот недостаток очевиден. Погрешность измерений на обычных фильтрационных установках достигает 10 и не меньше 5—7%.

В рассматриваемой установке [128] можно исследовать одновременно до 50 образцов и погрешность измерений не превышает 2,5%.

Установка (рис. 73) состоит из двух частей: гидравлическая, которая обеспечивает фильтрацию жидкости, и электрическая — автоматический контроль, производство измерений и их запись.

Гидравлическая часть установки позволяет вести фильтрацию жидкости без контакта с атмосферой при градиентах давления, не превышающих 150—200 см столба фильтрующейся жидкости, что при стандартных размерах образцов пород, не превышающих 5 см длины, соответствует градиентам давления вытеснения 1 ($\text{кгс}/\text{см}^2$)/м, т. е. значительно превышает пластовые градиенты давлений [180]. Она состоит из шкафов-термостатов, число которых практически не ограничено, так как они между собой не связаны. Это позволяет при необходимости вести одновременно исследования на разных жидкостях.

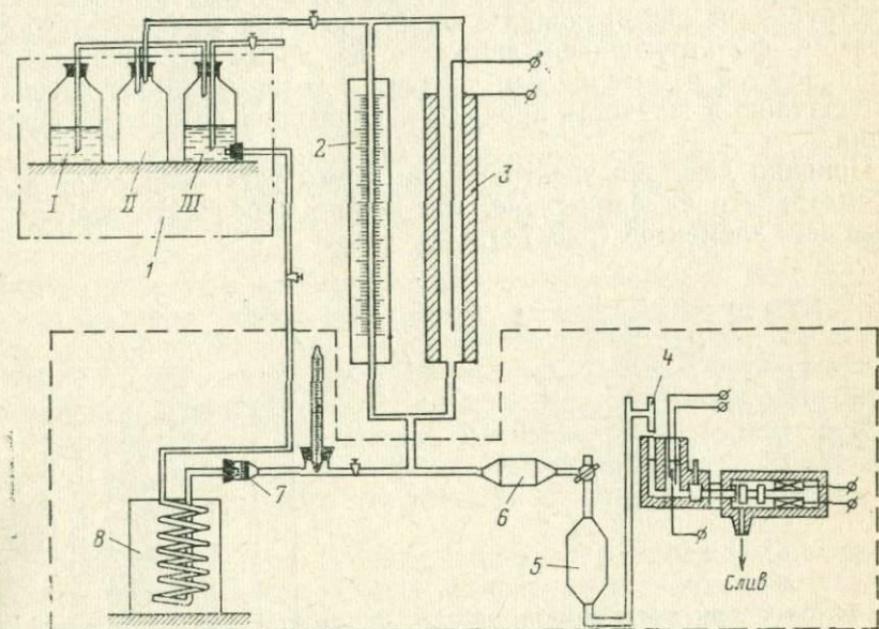


Рис. 73. Гидравлическая схема полуавтоматической фильтрационной установки

Блок напорной емкости I (рис. 73), поднятый на заданную высоту относительно кернодержателя, состоит из трех емкостей. Порядок работы емкостей следующий. Вначале емкости, собранные в систему, продувают инертным газом (при фильтрации углеводородных жидкостей нефтяным газом). Затем емкость III заполняется фильтруемой жидкостью, а емкость I — маслом. По мере истечения фильтрата из емкости III она заполняется газом из емкости II. За счет образующегося вакуума жидкость из емкости I перетекает в емкость III, чтобы избежать сифонирования жидкости, трубочка, соединяющая эти емкости, опущена в I емкость до дна, а в емкости II поднята над дном.

Из напорной емкости III жидкость по трубке через змеевик — термостат 8, фильтр Шотта 7, поступает в образец 6. Для изме-

рения напора жидкости перед образцом установлена пьезометрическая трубка 2, параллельно которой подключен датчик давления 3, входящий в систему регистрации. Жидкость, вышедшая из образца пористой среды 6, поступает (при фильтрации углеводородной жидкости) в буферную емкость 5, заполненную слабоминерализованной водой, а из нее через Н-образную трубу 4, исключающую эффект сифонирования, в датчик — измеритель объемного расхода жидкости, включаемый в момент замера. При длительной фильтрации, по заполнении буферной емкости 8 (объемом 100—200 см³) ее заменяют.

Все коммуникации изготавливают из стеклянных или пластиковых трубок, не реагирующих с фильтрующейся жидкостью. Таким образом, фильтрующаяся жидкость во время исследований не соприкасается с материалом, контакт с которым может привести к попаданию в жидкость продуктов, влияющих на процесс фильтрации.

Принцип действия электрической схемы установки легче всего рассматривать на блок-схеме, где можно проследить взаимодействие всех элементов (рис. 74).

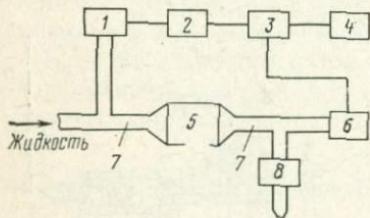


Рис. 74. Блок-схема полуавтоматической фильтрационной установки

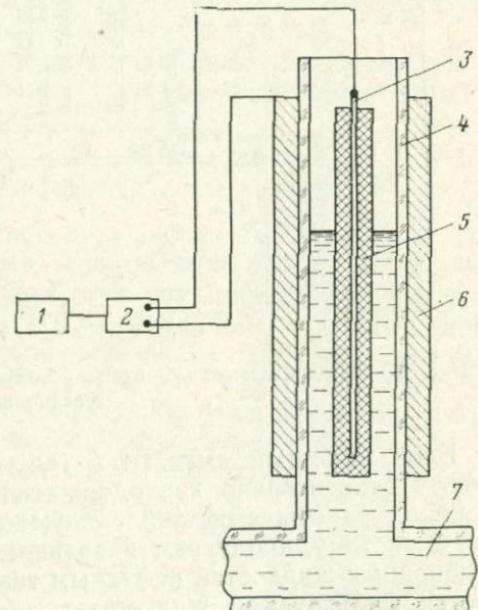


Рис. 75. Схема датчика давления жидкости

При подаче фильтруемой жидкости по магистральному трубопроводу 5 к образцу 6 начинается процесс фильтрации. Фильтрат сливается через клапан 7. При замере автоматический клапан 7 запирается и жидкость начинает заполнять калиброванный объем датчика расхода 8.

В моменты времени, соответствующие началу и концу заполнения этого объема, в блоке управления 3 вырабатывается сигнал, подготавливающий цепь включения самопищущего прибора 4. Одновременно перепад давления на образце передается к датчику давления емкостного типа 1. Емкость датчика давления входит в состав анодного контура частного преобразователя 2. Сигнал постоянного тока, пропорциональный перепаду давления на образце, вырабатываемый преобразователем, через контакты реле блока управления 3, подготовленный датчиком расхода 8, поступает на вход самопищущего прибора 4.

В описанной установке в качестве чувствительных элементов использованы датчики расхода и давления. Так как оба датчика имеют принципиальное значение, то следует остановиться подробнее на их работе.

Датчик давления представляет собой пьезометрическую трубку, на основе которой создан датчик емкостного типа. В качестве рабочей среды используют фильтрующуюся жидкость. Конструкция датчика такова, что позволяет измерить длину столба любой жидкости с автоматической записью измеряемой величины. В датчике давления (рис. 75) пьезометрическая трубка 4 соединена непосредственно с магистральным трубопроводом 7. Емкость датчика давления образована двумя электродами: металлическим стержнем 3 и рубашкой 6, полученной обматыванием стеклянной трубки 4 алюминиевой фольгой внахлест. Центральный стержень 3 изолирован фторопластом 5 для возможности измерения давления в токопроводящих жидкостях. Емкость, образованная электродами 3 и 6, включена в анодный контур частного преобразователя 2, выход которого соединен с входом самопищущего прибора 1.

Принцип действия датчика давления следующий. Давление на выходе исследуемого образца фиксируется уровнем жидкости в пьезометрической трубке. С изменением давления меняется уровень жидкости, что приводит к изменению емкости цилиндрического конденсатора, образованного электродами 3 и 6. Изменение емкости конденсатора вызывает расстройку анодного контура частного преобразователя 2, на выходе которого изменяется сигнал постоянного тока, поступающего на выход самопищущего прибора 1. В качестве самопищущего прибора использован самопищий миллиамперметр типа Н37 с классом точности 0,5.

Принципиальная электрическая схема датчика давления (рис. 76) состоит из трех каскадов: стабилизированный источник питания, кварцевый генератор, резонансный каскад. Стабилизированный источник питания состоит из силового трансформатора T_p , выпрямительного моста, собранного на четырех диодах $ДГЛ$ и двух стабилитронов $СГЗС$. Кварцевый генератор собран на двойном триоде $6Н1П$ по схеме сетка — катод. В схеме использован кварц с частотой собственных колебаний 500 кГц, что позволяет получить высокочастотные синусоидальные колебания высокой стабильности. Это в конечном счете повышает точность всего датчика.

Колебания высокой частоты через разделительный конденсатор подаются на сетку лампы СП14П, на которой собран резонансный каскад. Анодной нагрузкой каскада является резонансный контур из дросселя и двух емкостей. Одной из двух емкостей является емкость датчика давления C , а другой — подстроечная емкость, которая необходима для выбора рабочего диапазона

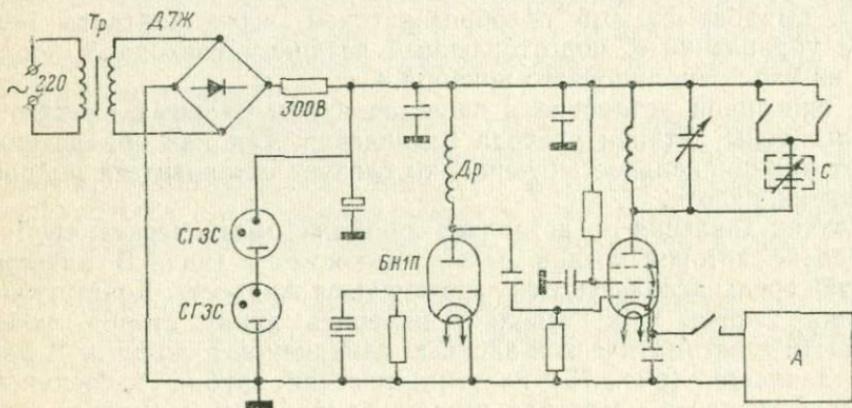


Рис. 76. Принципиальная электрическая схема датчика давления

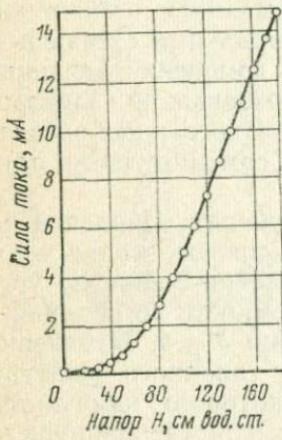


Рис. 77. Градуировочная кривая датчика давления

самопищущего прибора. Момент резонанса избран для минимального значения емкости датчика давления. С изменением давления изменяется сопротивление резонансного контура и меняется ток через лампу. Изменение тока регистрируется самопищущим миллиамперметром A на диаграммной ленте. Погрешность датчика давления с преобразователем и самописцем, как показали измерения, составляет менее 1 %. Пересчет показаний самописца для расшифровки осциллограммы производят по градуировочной кривой (рис. 77). Из графика (рис. 77) следует, что диапазону длин от 70 до 180 см жидкостного столба соответствует линейная часть градуировочной кривой. Следовательно, для работы при меньших

напорах следует пользоваться наклонными пьезометрическими трубками — датчиками давления.

Другой датчик измерения расхода токопроводящей жидкости представляет собой трехэлектродный датчик с корпусом из органического стекла. Он основан на принципе замыкания электрической цепи между двумя электродами при повышении уровня жидкости.

Исходя из принципа работы датчика ясно, что рабочая жидкость должна быть электропроводна. О степени чувствительности можно судить по тому, что датчик срабатывает от замыкания цепи между электродами, помещенными в дистиллированную воду однократной перегонки. Такая высокая чувствительность достигнута применением в схеме управления поляризованного реле РП-5 и специальной его регулировки.

Калиброванный объем датчика (рис. 78) создают при регулировании уровня между электродами 1 и 2. Датчик 3 действует следующим образом. Во время замера перекрывается сливной канал датчика автоматическим клапаном 6 (или дублирующим ручным клапаном 5), жидкость начинает заполнять рабочий объем датчика. В момент контакта поверхности с электродом 7 замыкается электрическая цепь электродами 2 и 7 и выдается сигнал в блок управления установки 4. Этот момент соответствует началу заполнения калиброванного объема датчика. По истечении некоторого времени, зависящего от скорости фильтрации в образце, уровень жидкости поднимается до электрода 1. При этом замыкается цепь между электродами 1 и 7 и выдается сигнал в блок управления 4. Этот момент соответствует концу заполнения калиброванного объема датчика. Для определения погрешности, вносимой датчиком расхода жидкости в измерение, оценена величина погрешности, которая даже при работе на калиброванном объеме порядка 1 мл не превышает 1%.

Таким образом, как следует из описания, суммарная погрешность установки не превышает 2,5%.

Заземленный электрод 7 находится в контакте с жидкостью, поступающей на слив. При необходимости проведения замера на данном образце дежурный оператор включает автоматический запорный клапан 6 (или закрывает дублирующей ручкой кран 5). Жидкость заполняет рабочий объем датчика расхода. В момент времени t_1 уровень жидкости достигает электрода 2. В момент,

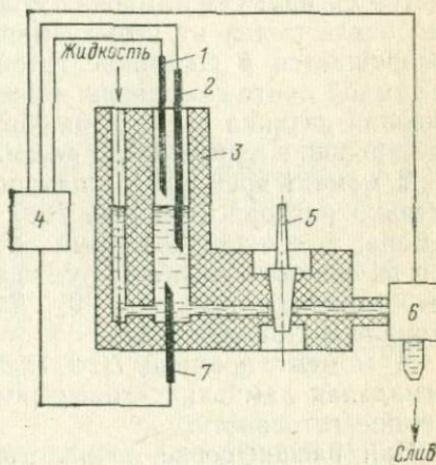


Рис. 78. Схема датчика расхода жидкости

соответствующий началу замера, самопищий прибор на осциллограмме рисует передний фронт прямоугольного импульса (рис. 79). Амплитуда этого импульса зависит от величины сигнала с датчика давления и пропорциональна давлению жидкости Δp_1 на входе исследуемого образца пористой среды.

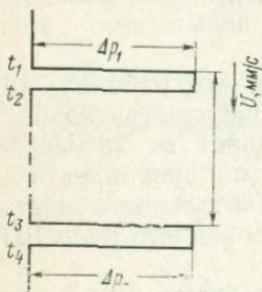


Рис. 79. Осциллограмма самопищущего прибора при определении расхода жидкости

В момент времени t_2 срабатывает в схеме реле времени, загорается сигнальная лампочка «начало замера», самопищий прибор отключается от испытуемого образца и электрическая схема возвращается в состояние готовности. С этого момента на диаграммной ленте самописца может быть записан импульс от срабатывания датчика расхода любого другого образца, подключенного на измерение параллельно рассматриваемым.

В момент времени t_3 жидкость достигает верхнего электрода 1 датчика расхода (см. рис. 78). Этот момент соответствует концу замера, т. е. калибранный объем заполнен, самопищий прибор на осциллограмме рисует передний фронт второго прямоугольного импульса (см. рис. 79). Амплитуда этого импульса пропорциональна давлению Δp_2 .

В момент времени t_4 в схеме срабатывает реле, загорается сигнальная лампочка «конец замера» и схема возвращается в состояние готовности.

При расшифровке осциллограмм по известной скорости протяжки ленты самописца определяют время

$$t = t_3 - t_1,$$

которое и есть искомое время заполнения калиброванного объема датчика расхода.

Оператор, находящийся у пульта установки, фиксирует загорание сигнальных лампочек (каждому образцу соответствуют свои лампочки). Это позволяет при расшифровке осциллограмм легко определить, какой импульс относится к какому образцу. Параллельно световой сигнализации кратковременно включается звуковая сигнализация.

Рассмотрим взаимодействие всех узлов электрической схемы по упрощенным принципиальным схемам.

В момент времени t_1 (см. рис. 79) срабатывает поляризованное реле $P\bar{P}_1$ (рис. 80). При этом замыкается нормально разомкнутый контакт реле $1P\bar{P}_1$ и срабатывает реле P_1 (рис. 81). Нор-

мально разомкнутый контакт реле $1P_1$ замыкается, срабатывает реле P_3 , контакты $1P_2$ и $2P_3$ замыкаются, емкость датчика давления подключается в анодный контур выходной лампы усилителя-преобразователя, в катодную цепь которого включен самопищущий миллиамперметр. На диаграммной ленте прибора записывается участок кривой $t_1 - t_2$ (см. рис. 79). Время $\Delta t = t_2 - t_1$ определяется временной установкой реле времени PB , срабатывает реле времени PB , запущенное при замыкании контакта $2P_3$. Контакт реле времени $1PB$ замыкается, срабатывает реле P_4 . При замыкании контакта $1P_4$ и контакта $2P_1$ ток поступает на обмотку реле $2P_5$. При этом замыкается контакт автоблокировки реле $1P_5$ и размыкается цепь датчика расхода контактом $2P_5$ (см. рис. 80). Вся схема возвращается в исходное положение, за исключением реле P_5 , индивидуального для каждого электрода, через контакты которого записаны соответствующая световая и звуковая сигнализации. В момент времени t_3 срабатывает поляризованное реле RP_2 (см. рис. 81).

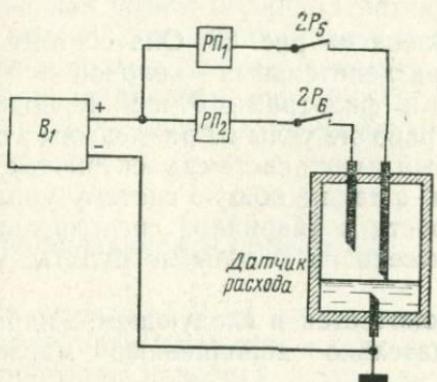


Рис. 80. Электрическая схема включения датчика расхода жидкости

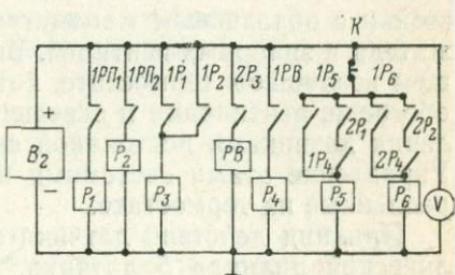


Рис. 81. Релейная схема блока управления полуавтоматической фильтрационной установки

Далее схема срабатывает так же, как описано, формируя на диаграммной ленте самописца участок кривой $t_3 - t_4$, после чего схема возвращается в исходное положение, за исключением реле P_6 через контакты которого записана соответствующая сигнализация. По окончании замеров на всех образцах схема полностью возвращается в исходное состояние нажатием кнопки «сброс» K .

Таким образом, t_1 представляет момент начала замера на данном образце пористой среды, а t_2 — его конец. Применение в схеме реле времени дает возможность записывать результаты исследования фильтрационных характеристик на нескольких образцах одновременно на одном и том же самопищущем приборе. Действительно, после фиксирования на осциллографе импульса, соответствующего моменту начала замера на одном образце, схема

ма возвращается в исходное положение и может фиксировать импульс с другого образца. Из-за малой длительности импульса, который можно регулировать установкой реле времени, вероятность одновременного подключения двух образцов пористой среды к самопишущему прибору практически пренебрежимо мала. Следует отметить, что, применяя в схеме шаговые искатели, возможно подключить на измерение любой из образцов, расположенных в различных шкафах термостатах.

Установка постоянного расхода УПР-1

Установка [180] постоянного расхода (устройство для определения скоростей фильтрации образцов горных пород) предназначена для проведения исследований при давлении на выходе из образца пористой среды не более 5 кгс/см².

Установка имеет четыре самостоятельные гидравлические системы с датчиком постоянной объемной скорости, объединенные общим термостатом, что позволяет одновременно проводить четыре самостоятельных опыта.

Гидравлическая схема представлена на рис. 82. Она состоит из датчика постоянной скорости 5, разделительных колонок 6 и 7, стойки с образцами манометром и фильтрами 8 и 9 кернодержателя и запорных вентилей. Все рабочие узлы ее размещены в общем воздушном термостате, который имеет систему электрического обогрева, вентиляции и освещения, а также общую систему управления датчиками постоянной скорости и аварийной сигнализации. Управление этими системами вынесено на отдельные пульты, установленные на термостате.

Принцип действия датчика заключается в следующем. Гидравлический цилиндр 5 датчика, тщательно заполненный маслом,

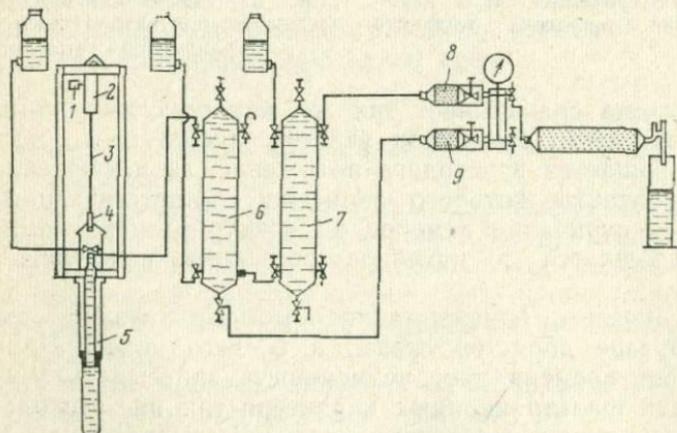


Рис. 82. Гидравлическая схема установки постоянного расхода (УПР) жидкости

подвешиваются при помощи стального канатика 3 к крюку 4 лебедки 2. Барабан лебедки вращается с постоянной скоростью через шестеренчатый редуктор синхронного электродвигателя типа СД-2. Канатик наматывается на барабан лебедки в один слой. При этом цилиндр, поднимаясь вверх, вытесняет масло в гидравлическую систему с постоянной объемной скоростью. Скорость вращения барабана лебедки изменяется при помощи сменных шестерен редуктора 1.

Для контроля за работой датчика в нем установлено контактное устройство с кулачковым прерывателем, работа которого связана с сигнальной лампой на пульте управления датчиками. Кроме того, в датчике предусмотрено устройство для автоматического отклонения лебедки в случае перегрузки ее. Это устройство состоит из жесткой пружины и нормально разомкнутого контакта. При перегрузке на канатике лебедки пружина сжимается, лебедка, перемещаясь вниз, замыкает контакт, что вызывает отключение электродвигателя и загорание аварийной лампочки на пульте управления датчиками.

Так как объем цилиндра датчика меньше объема разделительных колонок, то попадание масла в водяные и нефтяные коммуникации и воды в нефтяную коммунікацию исключается при правильном заполнении системы. При подъеме цилиндра датчика в крайнее положение электродвигатель датчика автоматически останавливается.

Комбинированная установка УК

На установке [181] можно проводить исследования, связанные с фильтрацией жидкости и газа и требующие постоянства расхода или перепада давлений в условиях пластовых давлений и температур. Установка рассчитана на давление до $250 \text{ кгс}/\text{см}^2$ и температуры до 60°C . Однако некоторое упрочнение узлов установки может позволить значительно увеличить рабочее давление. Основные узлы установки размещены в воздушном термостате, в котором автоматически поддерживается заданная температура с точностью $\pm 0,8^\circ\text{C}$. Учитывая тепловую инерционность системы, температура фильтрующихся жидкостей и газа колеблется в пределах $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Исследования на установке можно проводить при постоянных перепадах давлений (с абсолютной погрешностью $\pm 0,3 \text{ см. рт. ст.}$ при любом заданном перепаде) и при постоянных скоростях вытеснения (с относительной погрешностью $\pm 3\%$ от заданной скорости).

Так как проведение исследований при скоростях вытеснения, близких к пластовым, весьма длительно и требует постоянного наблюдения за ходом процесса, установка имеет системы автоматического управления, контроля и аварийной сигнализации. Управление всей системы автоматики вынесено на общий пульт.

Абсолютная погрешность замера объема профильтровавшейся нефти и воды составляет $0,05$, а газа — $0,3 \text{ см}^3$.

Основные размеры установки с термостатом $L=4$ м, $H=2$ м, $l=1$ м. Масса оборудования 400 кг. Потребляемая мощность — 4,2 кВт.

Установка УК состоит из следующих основных приспособлений, каждое из которых может быть использовано в качестве самостоятельного аппарата-установки.

Приспособление для автоматического поддержания давления

Гидравлическая схема приспособления представлена на рис. 83. В начале работы напорные емкости 4 и 8 объемом 4000 см³ каждая соединены между собой. При этом все вентили открыты. Затем в систему подают сжатый газ (азот) и создается давление, необходимое для опыта. После установления необходимого давления вентили 6 и 9 перекрывают, колонки 4 и 8 сообщаются с колонкой 5 только через электроконтактный датчик ЭКД 10. Падение давления в напорной колонке в результате истечения из нее газа в системе вызывает подъем ртути в правом колене ЭКД (рис. 84), что приводит к замыканию электрического контакта, включенного в цепь реле, управляющего работой электродвигателя плунжерного насоса 1 (см. рис. 83). Нагнетание масла в напорные колонки продолжается до тех пор, пока давление в них не поднимется до давления в колонке 5. При резком падении

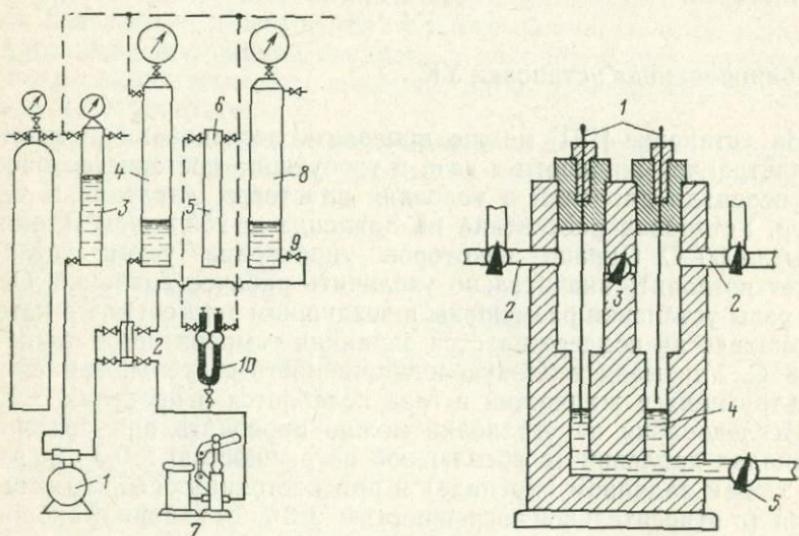


Рис. 83. Гидравлическая схема приспособления поддержания давления

Рис. 84. Схема электроноконтактного датчика ЭКД

1 — электроконтакты; 2 — вентиль соединения датчика с гидравлической системой; 3 — вентиль для отсоединения рабочих колец датчика; 4 — рабочая жидкость в коленях; 5 — вентиль точной регулировки уровня жидкости в колене

давления в напорных колонках уровень ртути в левом колене ЭКД опустится настолько, что обнажится контакт. При этом вспыхивает аварийная лампочка и второй насос начинает подкачку масла в напорные колонки до тех пор, пока не замкнется левый контакт. При неисправности насосов подкачу масла в напорные колонки можно проводить через вентиль 2 ручным насосом 7. В длительных опытах напорные колонки 4 и 8 включают попреременно.

Колонка 3 служит резервуаром для масла и подключается к всасывающему клапану плунжерного насоса. Масло в колонку по мере его расхода подкачивается ручным насосом.

Поддержание постоянного давления в напорной колонке на входе кернодержателя и непрерывный отбор жидкости, выходящей из него, как показали опыты, практически обеспечивают поддержание постоянного перепада давления во всем диапазоне общего статического давления в гидросистеме с точностью до ± 2 — 3 мм рт. ст.

Если при измерении не требуется высокая степень точности, используют образцовый манометр, оборудованный подвижными электроконтактами. При положении стрелки манометра между контактами работает один насос 1. При касании стрелки правого контакта насос 1 отключается — положение правого контакта соответствует заданному давлению. При касании стрелки левого контакта включается второй насос 1. В этом случае точность поддержания заданного давления зависит от чувствительности манометра.

Приспособление для поддержания объемной скорости фильтрации

На схеме (рис. 85) представлено приспособление автоматического поддержания постоянного давления с присоединенными к нему поршневыми разделительными колонками 1 и 2 и батареями дросселей (3—5) канавочного типа — капилляров (3 — из трех, 4 — из пяти и 5 — 10 — из десяти капилляров).

Дроссели канавочного типа конструктивно могут быть выполнены в двух вариантах: гладкая коническая втулка, сочененная с коническим вкладышем, на поверхности которого нарезана винтовая канавка; две притертые поверхности, на одной из которых нанесена канавка в виде архимедовой спирали.

Выходной штуцер капилляров подсоединен к колонкам, наполненным водой, используемой в опытах в качестве вытесняющей жидкости.

Обеспечение постоянной объемной скорости поступления жидкости в кернодержатель при помощи капилляров достигается следующим образом. На входе капилляров поддерживается постоянное давление, которое должно в несколько десятков раз превышать величину колебаний давления на входе в кернодержатель. Колебания на входе в кернодержатель можно объяснить проявлением капиллярных сил при фильтрации воды через нефте-

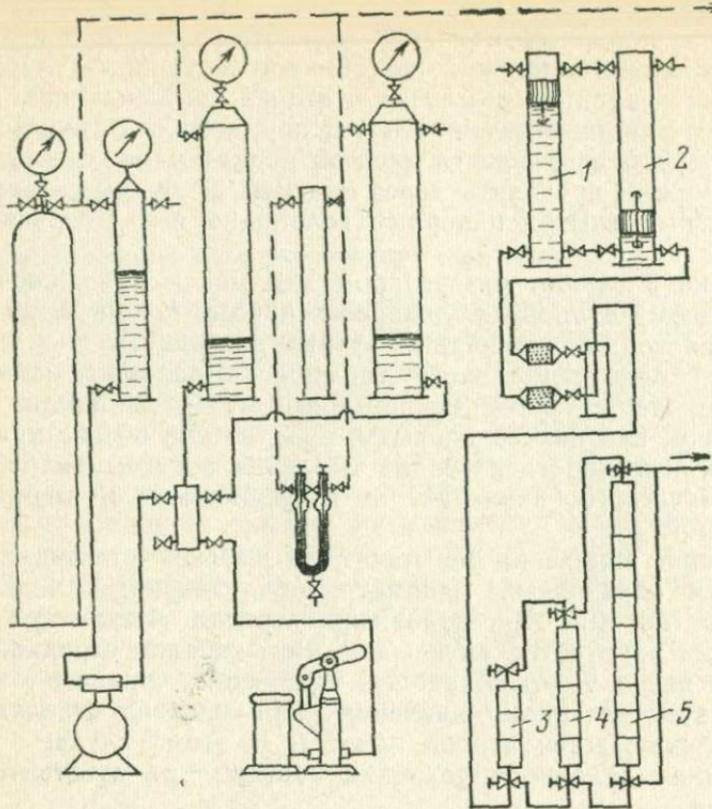


Рис. 85. Гидравлическая схема приспособления для получения постоянной объемной скорости в фильтрации

насыщенную породу. Так как через капилляры фильтруется однородная жидкость (масло) и перепад давления — практически величина постоянная, то масло фильтруется с постоянной скоростью. Это обусловит постоянную скорость фильтрации воды (или другой жидкости) через кернодержатель.

Получение необходимой скорости фильтрации при перепаде давлений на капиллярах, равном 100—150 кгс/см², может быть достигнуто увеличением длины и уменьшением проходного сечения капилляров, а также изменением перепада давления на капиллярах и вязкости масла, фильтрующегося через капилляры. Вязкость изменяют добавлением к нему вязкостных присадок [161, 162].

Приспособление для раздельного замера объемов двух несмешивающихся жидкостей и газа

Основным узлом приспособления (рис. 86) является колонка 11 раздельного отбора (КРО). Внутри колонки (сосуда) размещены два конденсаторных и два электронных датчика, которые подключены к измерительной схеме. Одной из обкладок конден-

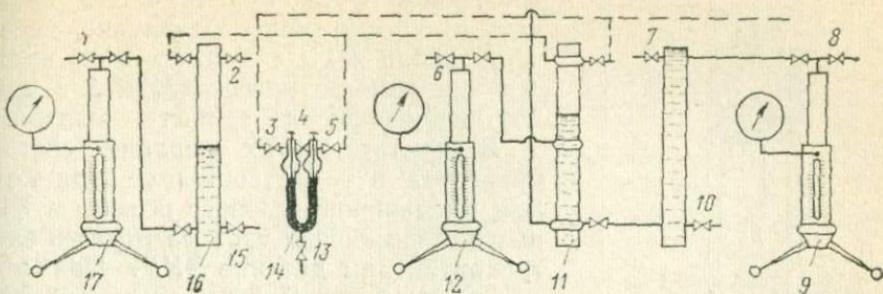


Рис. 86. Гидравлическая схема приспособления для раздельного замера профильтровавшихся несмешивающихся жидкостей и газа

саторов служит корпус колонки 5 (рис. 87), а другие выполнены в виде соосно расположенных металлических колец 4 и 6, насыщенных на стержень 2, выполненный из изоляционного материала. К кольцам 4 и 6 подпаяны выводы 3. Верхний конденсаторный датчик служит для определения уровня контакта нефть — газ, а нижний — для определения влажности нефти. Расположенные в нижней части колонки электрические контакты 8 и 9 служат для фиксирования уровня вода — нефть.

Жидкость и газ, поступающие из кернодержателя, подводятся через штуцер 12 и капиллярную трубку 10. Вода, нефть и газ отбираются соответственно через штуцеры 11, 7 и 1.

Перед началом опыта нижняя часть колонки до контакта 9 заполняется водой, средняя — от контакта 9 до середины датчика — нефтью.

Порядок работы на приспособлении (см. рис. 86) при проведении измерений следующий.

1. Отбор воды прессом 9 ведут до зажигания предупредительной лампочки нефть — вода. Затем этим же прессом постепенно отбирают воду до зажигания лампочки отсчета уровня нефть — вода.

2. Нефть отбирают прессом 12 до появления нулевых биений в динамике радиотехнического прибора, которым оборудовано приспособление. Перед отбором нефти из колонки (с момента прорыва воды) следует периодически определять влажность нефти, так как в «водный» период нефть может увлажняться, что приведет к изменению ее диэлектрической постоянной и повлияет на правильность отсчета уровня. Наличие в КРО 11 влагомера позволяет корректировать показания измерителя уровня, а также более точно определять динамику вытеснения и конечный коэффициент вытеснения.

3. При работе с газовой фазой следует перед подготовкой к опыту проводить замеры в следующем порядке: а) заполнить КРО, как указывалось выше; б) заполнить маслом и установить пресс 16 в крайнее переднее положение; в) открыть все вентили за ис-

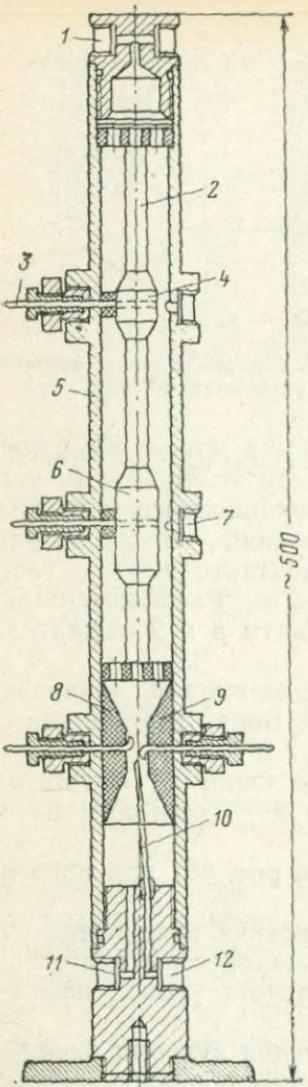


Рис. 87. Колонка раздельного отбора для замера двух несмешивающихся жидкостей и газа

ключением 1, 2, 6, 7, 8, 10, 13, 15; г) создать в системе общее давление, после чего уровни воды и нефти в КРО привести при помощи прессов 12 и 9 в нулевое положение; д) закрыть вентиль 4.

В результате этих операций система приведена в такое состояние, при котором уменьшение газового объема в КРО вызовет изменение уровня ртути в электроконтактном датчике ЭКД. При этом следует учесть, что через вентиль 3 ЭКД сообщен с общей системой, а через вентиль 5 — с КРО.

При проведении опыта в колонку КРО одновременно поступает вода, нефть и газ. Поступление в КРО любой из этих трех фаз приведет к повышению давления в КРО, и следовательно, к подъему уровня ртути в правом колене ЭКД 14.

Вначале отбирают воду, затем нефть и, если сигнал ЭКД продолжает поступать, то значит в КРО попали не только вода и нефть, но и газ. При отборе прессом 17 масла из колонки 16 объем, занимаемый газом, увеличивается до тех пор, пока не прекратится подаваемый сигнал, т. е. до приведения датчика ЭКД в равновесное состояние. Разница в показаниях пресса до и после отбора покажет количество газа, попавшего в КРО.

При проведении опытов, когда общее давление в системе меньше 100 кгс/см², КРО изготавливают упрощенно. В этом случае уровень нефти фиксируется визуально через смотровое окно, а отбор воды и газа производят так же, как и в ранее описанном случае.

Для более точного измерения количества профильтровавшейся однородной жидкости к выходу кернодержателя подключают пикнометр высокого давления ПВД [124].

Пикнометр (рис. 88) состоит из цилиндрического резервуара 1, выполненного из нержавеющей стали, и двух запорных игл 2. Боковые отверстия 3 на концевых шейках пикнометра служат для заполнения пикнометра исследуемой жидкостью. Масса и размеры пикнометра подобраны таким образом, что взвешивать его, пустой

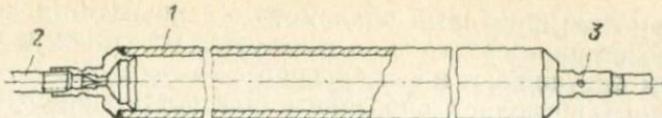


Рис. 88. Пикнометр высокого давления

и заполненный исследуемой жидкостью, можно на аналитических весах АДВ-200 или ВА-200.

Пикнометр, вставленный в стойку-держатель и закрепленный в подвижных центрах, имеет впускной и выпускной запорные вентили. Его уплотняют резиновыми кольцами по цилиндрическим шейкам пикнометра. Пикнометр помещают в водянную термостатированную баню. Запорные иглы пикнометра устанавливают при помощи ключей.

Для проведения измерения строят градуировочные кривые зависимости внутреннего объема пикнометра от давления и температуры.

Объем пикнометра при заданном давлении определяют по формуле

$$V_p = \frac{a_p - a}{\rho_p},$$

где V_p — объем пикнометра при заданном давлении; a_p — масса пикнометра с эталонной жидкостью при давлении p ; a — масса пустого пикнометра; ρ_p — плотность эталонной жидкости при давлении p .

В качестве эталонной жидкости можно использовать дистиллированную воду. Плотность исследуемой жидкости под давлением вычисляют по формуле

$$\rho_m = \frac{a_{ik} - a}{V_p},$$

где a_{ik} — масса пикнометра, заполненного исследуемой жидкостью под давлением.

Прибор (рис. 89) состоит из стойки-держателя с пикнометром 3, разделительной колонки 1 с образцовым манометром и измерительного пресса 5, соединенных трубопроводами и вентилями.

Пикнометр заполняют при помощи измерительного пресса 5, которым создают необходимое давление. Заполненный под дав-

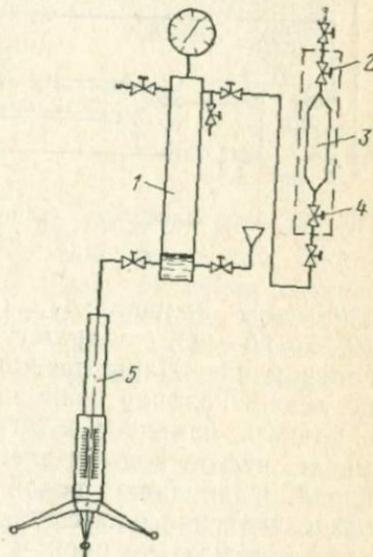


Рис. 89. Гидравлическая схема прибора для тарировки и заполнения пикнометра высокого давления

лением термостатированный пикнометр с закрытыми иглами 2 и 4 снимают со стойки-держателя, поверхность его тщательно промывают, затем высушивают и взвешивают.

Пикнометр позволяет определять плотность жидкости с погрешностью менее $\pm 0,0004$ г/см³ при использовании образцового манометра класса 0,35 и терmostатировании — 0,1° С.

Объем профильтровавшейся жидкости измеряется пикнометром с точностью до 1 мм³.

Блок емкостей с рабочими агентами и кернодержателем

Блок емкостей состоит из следующих элементов (рис. 90).

Масло с капилляров

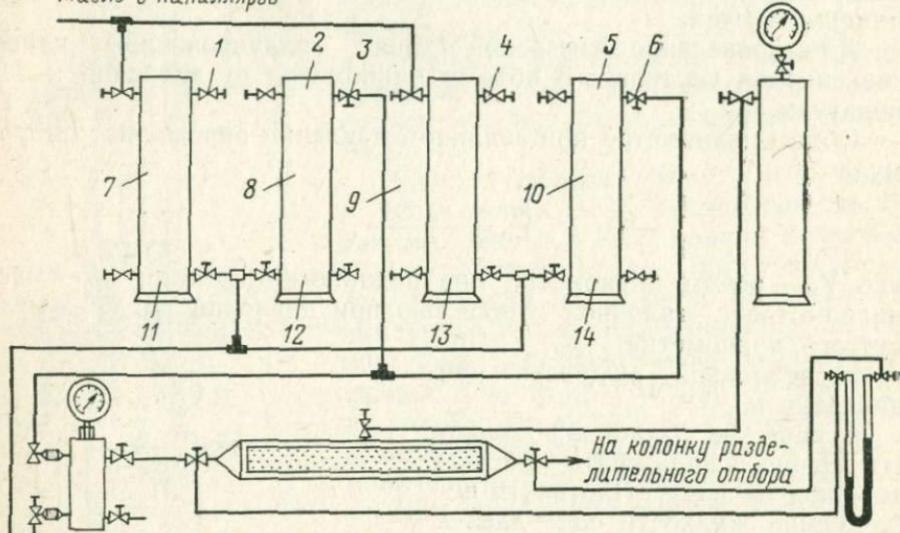


Рис. 90. Гидравлическая схема блока емкостей с рабочими агентами и кернодержателями

Четыре колонки (7, 10), оборудованные электроконтактами (2, 5, 11—14), собирают в самостоятельные пары, работающие попеременно. Пары переключают вентилями 3 и 6. В каждой паре левую колонку заполняют вытесняющей водой, правую — нефтью. С помощью электроконтактов фиксируют момент подхода масла, нефти, воды к электроконтакту. При подготовке системы колонки заполняют водой и во всех колонках создают давление выше давления насыщения пластовой пробы нефти. Затем к верхнему вентилю колонок 8 и 10 подсоединяют емкость с нефтью, вентиль открывают и переводят нефть в колонку. Воду из колонок 7 и 9 сбрасывают через вентиль 1 (4). Заполнение колонки нефтью фиксируют электроконтактом 12 (14). Переключают с одной пары колонок на другую при подаче сигнала электроконтактом 2 (5).

фиксирующим подход уровня воды. Эти контакты дублируются контактами 11 (13), фиксирующими подход уровня масла.

Блок также содержит манифольды с фильтрами (водяные и нефтяные); дифференциальный манометр для замера перепада давления на кернодержателе и кернодержатель с колонкой обжима.

В зависимости от условия опыта могут быть использованы кернодержатели различных типов. В опытах по фильтрации нефти использовали кернодержатели двух типов.

Односекционный для проведения опытов с единичными образцами горных пород. При сборке кернодержателя (рис. 91) керн упаковывали в эластичную манжету 4, вставляли крышку 1, которую поджимали накидной гайкой 2. Благодаря поджиму создается герметичность между торцами манжеты 4 и крышки 1. Второй конец кернодержателя собирают аналогичным образом. После сборки кернодержателя через штуцер 3 дают давление для обжима керна (жидкостью или газом) на манжету.

Односекционный для проведения опытов с насыпным грунтом. По условиям кернодержатель от опыта к опыту не подвергают разборке. По окончании опыта (фильтрации нефти) экстракцию насыпного грунта от нефти производят путем фильтрации сквозь грунт растворителей, вначале бензола, а затем спиртобензола. Поэтому упаковка грунта непосредственно в эластичную манжету исключалась, так как ее контакт с растворителями разрушал ее. Для предохранения манжеты от контакта с растворителем манжету армировали второй манжетой, изготовленной из свинца. Такая сборка вызвала незначительное изменение в конструкции крышек кернодержателя. Как показали проведенные опыты, в указанной конструкции достигнута полная герметичность и изоляция эластичной манжеты от контакта с фильтрующимися жидкостями.

Экспериментальные исследования и их результаты

Результаты исследований, описанных в предыдущих главах, показывают, что при контакте углеводородных жидкостей, содержащих поверхностно-активные вещества, с твердой фазой на поверхности последней образуется граничный слой, толщина которого зависит, как от физико-химических свойств жидкости, так и природы твердой подложки. Очевидно, что эти граничные эффекты окажут существенное влияние и на процесс фильтрации нефти в

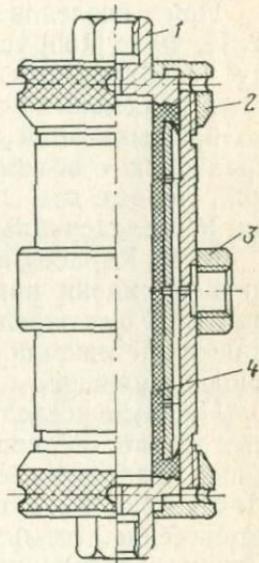


Рис. 91. Односекционный кернодержатель с гидрообжимом

пористых средах. Учитывая физико-механические свойства граничного слоя, можно полагать, что величина расхода жидкости будет находиться в зависимости от скорости фильтрации. Исследования, посвященные изучению зависимости параметров фильтрации от физико-химических свойств нефти, природы твердой поверхности и градиента давления, описаны ниже.

Исследование процесса затухания фильтрации нефтий в узких щелях и единичных капиллярах

Фильтрация в узких щелях

При исследовании течения жидкостей в узких зазорах Г. И. Фукс [186] установил, что тонкий слой масла в зазорах между поверхностями металла по механическим свойствам может быть разделен на три части: — упруго-вязкий слой, непосредственно примыкающий к твердой поверхности; слой с повышенной по сравнению с объемной, вязкостью; слой с вязкостью, равной объемной. Первые два слоя в сумме и составляют граничный слой смазки. У исследованных масел граничный слой не превышал 0,2 мкм.

В. В. Карабеев и Б. В. Дерягин [74] оценили толщину слоя граничной смазки примерно в 0,1 мкм. В соответствии с принятым ими методом определения они отмечают, что на идеально гладкой, лишенной микропор поверхности, эта толщина может быть несколько меньше.

Нашиими исследованиями было показано, что для углеводородных жидкостей, содержащих поверхностно-активные вещества, толщина граничного слоя может оказаться значительно больше. Иногда она бывает соизмерима с радиусом поровых каналов, что, естественно, сказывается на фильтрации нефти в коллекторе. Однако проведенные исследования в известной мере являлиськосвенной оценкой фильтрационной характеристики. Поэтому были проведены прямые исследования, которые могут быть разделены на два этапа.

В опытах первой серии фильтрация нефти протекала в единичных щелях, а во второй — капиллярах.

Из органического стекла были изготовлены два полуцилиндра длиной 100 и диаметром 20 мм. Плоские поверхности полуцилиндров полировали, складывали вместе и помещали в кернодержатель с пневмообжимом. Фиксированный, заранее заданный зазор между полуцилиндрами создавали при помощи вкладышей-прокладок шириной 3 мм. Опыты проводили с зазором, равным 24, 36, 48 мкм.

В опытах определяли раскрытие щели по воздуху, глубокоочищенному медицинскому вазелиновому маслу и нефти. Сопоставление полученных результатов с учетом толщины вкладышей позволило проверить корректность методики проводимых опытов и толщину граничного слоя нефти при ее фильтрации в щели.

Известно [4], что для получения достоверных данных о проницаемости по газу необходимо найти зависимость

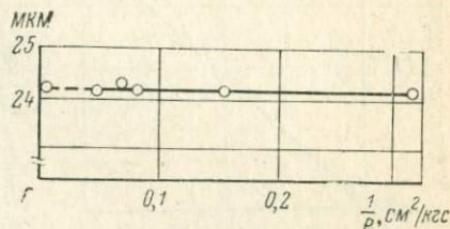
$$K = f(1/p), \quad (85)$$

где K — проницаемость; p — общее давление, при котором находится фильтрующий газ.

Экстраполяция получаемой в опытах зависимости на ось ординат (ось проницаемости) позволяет найти достоверное значение проницаемости, которое равно проницаемости по неполярной жидкости.

Результаты опытов по определению раскрытия щели при фильтрации в ней воздуха под давлением до $19 \text{ кгс}/\text{см}^2$ показали, что раскрытие щели было равно $24,1 \pm 0,3 \text{ мкм}$ (рис. 92).

Рис. 92. Раскрытие щели при фильтрации в ней воздуха в зависимости от величины, обратной давлению



Расход газа или жидкости в трещине рассчитывали по формуле Бусинеска [86]

$$Q = \frac{ab^3}{12\mu} \frac{\Delta p}{L}, \quad (86)$$

где Q — расход; a — ширина трещины; b — высота (раскрытие) трещины; L — длина трещины; μ — вязкость; Δp — перепад давлений.

Из уравнения (86) следует, что

$$b = \sqrt[3]{\frac{12Q\mu L}{a\Delta p}}. \quad (87)$$

Опыты по фильтрации воздуха проводили на установке В. М. Березина [21]. Фильтрацию вели при постоянном заранее задаваемом расходе. С учетом условий опыта (температура, барометрическое давление, плотность жидкости, заполняющей дифференциальный манометр) формула (87) принимает вид

$$b = c \sqrt[3]{Q/\Delta p}, \quad (88)$$

где c — коэффициент, в условиях опыта по фильтрации воздуха равный 18,89.

Далее опыты проводили по схеме фильтрации глубокоочищенного медицинского вазелинового масла, которое вытеснялось нефтью. После полной замены масла на нефть, установления постоянной скорости фильтрации ее, нефть вновь вытеснялась вазелиновым маслом. Опыт прекращали при полном отсутствии примесей нефти в масле и установлении постоянной скорости фильтрации масла.

Глубокоочищенное масло выбрали потому, что оно не образует граничных слоев, не осаждает из нефти и не растворяет асфальтенов.

Для оценки содержания в смеси нефть — вазелиновое масло каждого из этих компонентов была построена зависимость коэффициента рефракции смеси от концентрации в ней нефти. Проведенные результаты подтверждают, что смешение выбранной нефти в любых пропорциях с вазелиновым маслом не приводит к образованию в смеси коллоидных групп (рис. 93).

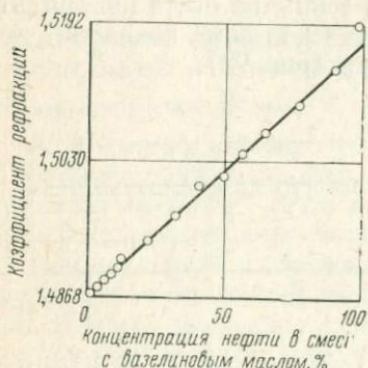


Рис. 93. Зависимость коэффициента рефракции смеси (очищенное медицинское вазелиновое масло — нефть) от концентрации нефти в смеси

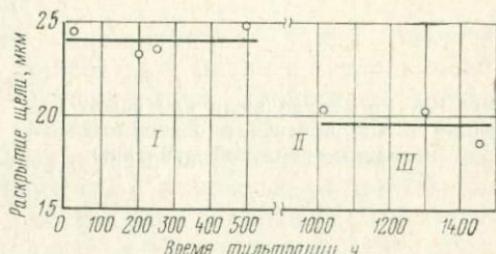


Рис. 94. Изменение раскрытия щели при фильтрации очищенного медицинского вазелинового масла до и после фильтрации нефти.

I — $b=24,1 \pm 0,8$ м; II — фильтрация нефти и вытеснение ее маслом; III — $b=19,7 \pm 0,9$ м

Опыты по фильтрации масла и нефти проводили при градиентах давления 0,05 и 0,02 (kgs/cm^2)/м.

Раскрытие щели при фильтрации масла рассчитывали по формуле (88). При фильтрации вазелинового масла $c=290,7$.

Нанесенные для раскрытия щели точки являются средними из 8—12 замеров. Результаты всех опытов сведены в табл. 33.

Фильтрация масла шла без затухания (рис. 94). Величины раскрытия щели, определенные в опытах по фильтрации воздуха и первичной фильтрации вазелинового масла (табл. 33), хорошо совпадают. Это подтверждает вывод о том, что глубокоочищенное медицинское вазелиновое масло не образует граничных слоев.

Величины раскрытия щели по маслу до и после фильтрации нефти уменьшаются. Это раскрытие тем меньше, чем меньше градиент давления вытеснения. При градиенте давления 0,05 (kgs/cm^2)/м после фильтрации нефти величина раскрытия уменьшилась на ≈ 4 мкм. Полученная величина значительно превышает удвоенную погрешность определения раскрытия щели при фильтрации масла. Даже с учетом такой явной завышенной погрешности фильтрация нефти привела к уменьшению раскрытия щели более чем на 2 мкм. Следовательно, в условиях фильтрации нефти в пространстве, ограниченном твердой поверхностью, на границе раздела нефть — твердая фаза образуется слой нефти, обладающий аномальными свойствами. Толщина этого слоя, оче-

видно, будет зависеть как от физико-химических свойств и компонентного состава нефти, так и от природы твердой фазы.

Таблица 33

Раскрытие щели, мкм

При фильтрации воздуха	При фильтрации вазелинового масла			
	до фильтрации нефти		после фильтрации нефти	
	grad $p=0,05$	grad $p=0,02$	grad $p=0,05$	grad $p=0,02$
$24,1 \pm 0,3$	$24,1 \pm 0,8$	$24,1 \pm 0,6$	$19,7 \pm 0,9$	$18,3 \pm 0,7$
$35,9 \pm 0,2$	$35,9 \pm 0,7$	$35,9 \pm 0,8$	$31,4 \pm 0,5$	$30,1 \pm 0,8$
$48,2 \pm 0,4$	$48,1 \pm 0,5$	$48,1 \pm 0,7$	$43,7 \pm 0,7$	$42,3 \pm 0,4$

Фильтрация в капиллярах

Общая методика эксперимента при фильтрации в капиллярах и в щелях была практически одинаковой и заключалась в следующем.

Предварительно диаметр стеклянного капилляра определяли по ртутi. Были использованы капилляры со средними радиусами 25,2 и 46,7 мкм длиной 60 см. Для опытов использовали два капилляра, для которых отклонение от среднего значения диаметра по всей длине не превышало 0,3 мкм. Вначале в капиллярах фильтровали глубокоочищенное вазелиновое масло и по результатам фильтрации определяли эффективный радиус капилляра. Затем вазелиновое масло замещали бензолом, который в свою очередь замещали нефтью. При полной замене бензола на нефть и установлении постоянной скорости фильтрации приступали к замерам, по результатам которых рассчитывали эффективный радиус капилляра при фильтрации нефти.

Эффективный радиус рассчитывали по формуле Пуазейля

$$r = \sqrt[4]{\frac{8V\mu l}{\pi \Delta p t}},$$

где V — объем профильтрованной жидкости; μ — вязкость жидкости; l — длина капилляра; Δp — перепад давлений; t — время фильтрации за замер.

Анализ показал, что погрешность измерения эффективного радиуса капилляра составила 0,42%, а абсолютная погрешность $\approx 0,36$ мкм. Время фильтрации для каждой жидкости составляло не менее 240 ч, в течение которого проводили не менее 10 замеров, затем определяли его среднее арифметическое значение. Коэффициент вариации, определенный по каждому типу жидкости, не превышал 0,52%.

В опытах использованы две нефти с содержанием 2 и 8% асфальтенов. Фильтрацию вели при градиентах давления вытеснения 0,02 и 0,05 (kgs/cm^2)/м, т. е. при градиентах, отвечающих реаль-

ным градиентам в пласте [180]. Температуру, равную 24°С (пластовую температуру Арланского месторождения), поддерживали во всех экспериментах в течение всего времени.

Результаты опытов представлены в табл. 34.

Таблица 34

Результаты опытов по определению радиуса стеклянных капилляров (мкм)

Радиус капилляров, определенный по ртути	Эффективный радиус капилляров по данным фильтрации				Содержание асфальтенов в нефти, %	
	вазелинового масла		нефти			
	grad $p=0,05$	grad $p=0,02$	grad $p=0,05$	grad $p=0,02$		
25,2 ± 0,2	25,2 ± 0,2	25,2 ± 0,4	23,1 ± 0,3	23,7 ± 0,5	2	
46,7 ± 0,3	46,7 ± 0,4	46,7 ± 0,6	44,5 ± 0,4	45,3 ± 0,6	2	
25,2 ± 0,2	25,2 ± 0,2	25,2 ± 0,4	22,1 ± 0,3	22,6 ± 0,5	8	
46,7 ± 0,3	46,7 ± 0,4	46,7 ± 0,6	43,8 ± 0,5	44,6 ± 0,4	8	

Анализ полученных результатов подтверждает ранее сделанные выводы, что с увеличением в нефти асфальтенов растет толщина граничного слоя, которая при прочих условиях зависит от градиента давления вытеснения и от содержания в нефти асфальтенов. При низких градиентах давления вытеснения и большом содержании асфальтенов толщина граничного слоя может быть сравнительно высокой. Полученные значения хорошо согласуются с величинами толщины граничного слоя нефти, определенными методом капиллярного давления.

Исследование процесса затухания фильтрации нефтей в пористых средах

Установлено, что величина адсорбции асфальтенов из нефтей зависит от многих факторов и иногда достигает больших значений. Естественно, что в зависимости от условий адсорбционные процессы могут оказать большее или меньшее влияние на процесс фильтрации.

Для определения влияния на процесс фильтрации нефти концентрации в ней асфальтосмолистых компонентов и свойств твердой фазы были проведены следующие опыты. Составляли три смеси нефти с медицинским вазелиновым маслом в соотношениях 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1. Вначале фильтровали вазелиновое масло, которое вытеснялось смесью, содержащей 75% масла и 25% нефти; эта смесь вытеснялась следующей и так далее. В заключение фильтровали нефть. Вытеснение одной смеси другой проводили до установления стабильного расхода, совпадения $K_{\text{сп.н.}}$, содержания асфальтенов и $K_{\text{сп.а}}$ в пробах смеси на входе и выходе пористой среды.

Кварцевый песок, предварительно отмытый от глинистых ча-

стиц, заливали 15%-ным раствором HCl (для удаления примесей железа) и через 24 ч отмывали водопроводной водой, затем дистиллированной до полного отсутствия Cl⁻. После сушки песок мололи в шаровой мельнице, а затем отмывали от пылевой фракции и вновь сушили. В зависимости от взятого на помол количества песка и времени помола, создавали необходимую проницаемость упакованного в кернодержатель песка. Гидропневмообжимом в кернодержателе также изменяли проницаемость песка. Опыты проводили на песке, имеющем проницаемости по маслу 0,9 и 0,1 Д.

Упакованный в кернодержатель песок насыщали керосином, который замещали на вазелиновое масло, после чего измеряли проницаемость по маслу, которую в последующем для данной серии опытов принимали за 100%. По окончании фильтрации смесей нефти с вазелиновым маслом, а затем нефти кернодержатель распаковывали и песок экстрагировали промыванием в холодном бензole, сушили и вновь упаковывали в кернодержатель. После этого опыт повторяли. По окончании второго опыта песок экстрагировали промыванием в керосине и после сушки вновь упаковывали в кернодержатель. Затем опыт вновь повторяли.

Во всех случаях отмечали большее затухание фильтрации для свежего песка и наименьшее — при использовании песка, экстрагированного керосином после контакта с нефтью. В этом случае максимальный процент затухания фильтрации не превышал 6,3% даже для песка проницаемостью 0,1 Д. При исследовании нефти для песка, экстрагированного керосином, снижение проницаемости не превышало 2%. Следует подчеркнуть, что эти величины снижения проницаемости находятся в пределах погрешности опыта. При фильтрации сквозь «свежий» песок величина затухания согласуется с содержанием асфальтенов в нефти и $K_{сп.а}$. Полученные закономерности величин затухания фильтрации в зависимости от способа подготовки песка тоже хорошо согласуются с результатами определения влияния степени гидрофобности твердой поверхности на величину адсорбции асфальтенов. Поэтому при содержании в нефти малого количества асфальтенов и при их малой активности величина адсорбции может быть такова, что она не влияет на проницаемость породы, особенно при гидрофобной поверхности твердой фазы.

Проведенные нами исследования [12] показывают, что изменение в нефти концентрации асфальтенов их активности, а также свойств твердой поверхности приводит к различным величинам адсорбции асфальтенов из нефтей.

Эти данные получены для дегазированной нефти. Были проведены также исследования с глубинными пробами нефтей и образцами продуктивных пород.

Опыты первой серии (с дегазированной нефтью) проводили на установке УПР, т. е. при постоянной объемной скорости закачки в образцы фильтрующейся жидкости; фиксировали изменение перепада давления на образце.

В опытах использовали составные керны, набранные из цилиндрических образцов и единичные образцы. Их упаковывали в кернодержатель, насыщали керосином и определяли керосинопроницаемость составного керна. Затем на большей скорости (во избежание разрушения манжеты) фильтровали 0,5 объема порового пространства составного керна смесь керосина с бензолом, в соотношении 1 : 1 (для предотвращения осаждения асфальтенов), а затем — нефть. После прокачки 2,5—3,0 объемов (порового пространства керна) нефти, т. е. количества достаточного для удаления бензола, переходили к фильтрации при пластовой скорости. Через определенные промежутки времени замеряли перепад давления на образце и рассчитывали его проницаемость. Фильтрацию вели до установления постоянства перепада давлений во времени на образце.

Было проведено четыре серии опытов. Каждая серия состояла из 4 циклов, разница между которыми заключалась в подготовке образцов.

В первом цикле использовали образцы, экстрагированные длительной фильтрацией сквозь них керосина, до получения на выходе керосина, не содержащего примеси нефти; во втором — эти образцы экстрагировали бензолом в аппаратах Сокслета; в третьем — образцы экстрагировали спиртобензольной смесью (1 : 1) в аппаратах Сокслета; в четвертом — образцы после экстракции в спиртобензольной смеси подвергали длительному кипячению в этой

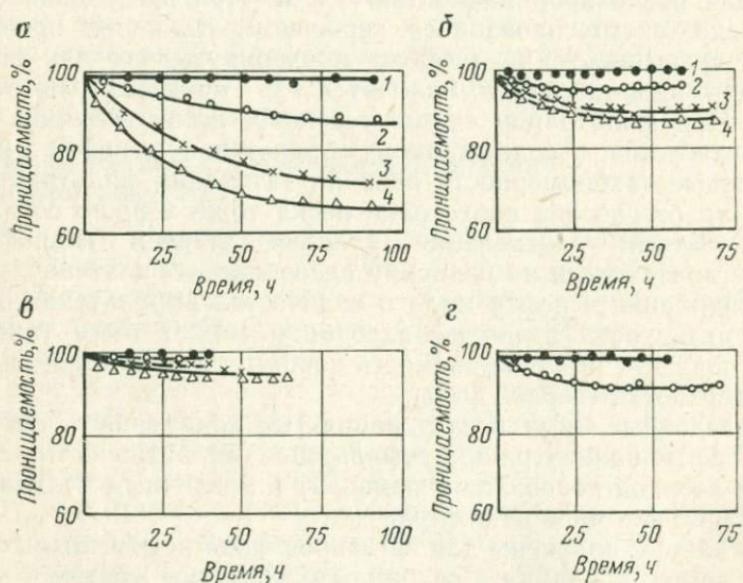


Рис. 95. Влияние подготовки керна на затухание фильтрации нефти.

а, б, в, г — образцы (см. табл. 35) экстрагированы фильтрацией в керосине (1); бензолом в аппарате Сокслета (2); спиртобензолом (1 : 1) в аппарате Сокслета (3); кипячением в спиртобензиле после экстракции (4)

смеси. Так как при кипячении достигается дополнительная экстракция, то при окрашивании кипящего раствора его заменили на свежий.

Характеристика образцов, использованных в опытах, представлена в табл. 35. Для сопоставимости результатов проницаемость образцов по керосину принимали за 100%.

Анализ полученных результатов (рис. 95) позволяет утверждать, что в зависимости от вида подготовки образца к опыту изменяется его проницаемость при фильтрации нефти. Характерно, что во всех случаях, если образец экстрагировали керосином, затухание фильтрации нефти практически не происходит. Наибольшее затухание фильтрации нефти наблюдается в тех случаях, когда образец предварительно экстрагировали, а затем кипятили в спиртобензольной смеси. Очевидно в первом случае поверхность зерен, слагающих образец, не была освобождена от адсорбировавшихся ранее на ней асфальтенов. Это видно из результатов опытов по растворимости выделенных асфальтенов в керосине (см. табл. 14). Как показали опыты (см. главу II), адсорбция асфальтенов на кварцевом песке, бывшем в контакте с нефтью и экстрагированном в одном случае керосином, а во втором случае спиртобензолом, различна. Следовательно, величины адсорбционных и граничных слоев для одной и той же нефти отличны.

Таблица 35

Характеристика образцов, использованных в опытах по фильтрации нефти

Образец	Длина образца, см	Диаметр образца, см	Пористость, %	Объем пустот, см ³	Проницаемость по керосину, Д	Примечание
а	7,7	2,9	20,2	10,2	0,27	Сплошной
б	9,2	2,9	25,1	13,2	0,95	Составной из трех образцов
в	9,6	2,9	25,7	16,2	1,27	Составной из четырех образцов
г	6,8	2,9	25,8	11,3	2,20	Сплошной

Очевидно также, что затухание фильтрации будет наблюдаться в тех случаях, когда толщины граничных слоев соизмеримы с величинами поровых каналов образца породы. При прочих равных условиях затухание фильтрации будет тем больше, чем меньше величина поровых каналов. Характерно, что в наших опытах наименьшее затухание фильтрации имело место для образца проницаемостью 0,27 Д и наименьшее для образца проницаемостью 2,20 Д.

Сопоставляя результаты этих опытов с результатами опытов, проведенных с уплотненным кварцевым песком, приходим к выводу, что при прочих равных условиях затухание фильтрации нефти тем больше, чем больше в ней содержание асфальтенов.

Таким образом, результаты проведенных опытов хорошо согласуются с результатами опытов по адсорбции асфальтенов.

В опытах второй серии [115] использовали нефть следующей характеристики. (Параметры определяли при 24° С.)

Давление насыщения, гс/см ²	75,0
Газовый фактор, м ³ /т	18,0
Плотность при $P=100$ кгс/см ² , г/см ³	0,880
Вязкость при $P=100$ кгс/см ² , сП	23,1
Усадка, %	3,9
Плотность разгазированной нефти, г/см ³	0,894
Вязкость разгазированной нефти, сП	36,0
Содержание, %:	
асфальтенов	4,0
смол силикагелевых	16,0

Характеристика образцов продуктивных пород Арланского месторождения приведена ниже.

Пористость, %	22,4	20,2	23,0
Воздухопроницаемость, Д	1,15	0,78	1,36

Воздухопроницаемость определяли на приборе Товарова. Из исследований В. М. Березина [21] следует, что данные, полученные на этом приборе, завышены по сравнению с определениями, учитывающими поправки Клинкенберга [4].

Модель нефти готовили по методике [19]. В дегазированную без контакта с воздухом нефть добавляли такое количество петролейного эфира (3—5% от общего объема нефти), при котором вязкость нефти становилась равной вязкости глубинной пробы. Учитывая, что усадка нефти при ее дегазации составляла 3,9%, была получена модель нефти, вязкость и концентрация активных компонентов в которой были те же, что и в глубинной пробе.

Опыты проводили на установке УК. Образцы породы экстрагировали и отмывали от солей. После определения пористости и воздухопроницаемости образцы насыщали керосином и упаковывали в кернодержатель с пневмообжимом. Общее давление в системе как в опытах с естественной нефтью, так и с ее моделью поддерживали 100 кгс/см², что на 25 кгс/см² выше давления насыщения используемой пробы нефти. Это исключало возможность выделения газа из нефти в процессе фильтрации. Перед образцом устанавливали плотный фильтр для очистки нефтей от механических примесей.

В опытах использовали величину $\lambda = Q/\Delta p$, где Δp — перепад давлений на образце; Q — объемная скорость фильтрации.

Чтобы избежать выделения асфальтенов при смешении нефти с насыщающим образец керосином, его вытесняли бензольно-керосиновой смесью, вслед за которой фильтровали нефть. Значение λ определяли при трех перепадах давлений. При каждом перепаде проводили пять измерений. Замер начинали после фильтрации нефти в образце при самом малом перепаде давлений до установления постоянства величины λ . При этом количество профильтровавшейся нефти составляло почти 8—10 объемов порового прост-

ранства образца. Таким образом, учитывая фильтрацию 3—5 объемов порового пространства нефти при высокой скорости, к началу замеров сквозь образец проходило около 10—15 объемов его порового пространства. Это приводило к полному замещению в образце одной углеводородной жидкости на другую.

В одной серии опытов модель нефти замещали естественной (табл. 36), во второй — наоборот (табл. 37).

Таблица 36

Результаты опытов по последовательной фильтрации модели и естественной пробы нефти

Перепад давления, кгс/см ²	λ — модель нефти		λ — естественная нефть	
	Образец 1	Образец 2	Образец 1	Образец 2
0,018	0,022	—	—	—
0,027	—	—	—	0,023
0,087	—	—	0,024	—
0,097	—	0,021	—	—
0,120	0,022	—	—	—
0,210	—	0,021	—	0,022
0,250	—	—	0,024	—
0,350	—	0,021	—	—
0,380	—	—	0,025	0,022
0,450	0,022	—	—	—

Таблица 37

Результаты опытов по последовательной фильтрации естественной пробы нефти и ее модели

Перепад давления, кгс/см ²	λ — естественная нефть		λ — модель нефти	
	Образец 3	Образец 1	Образец 3	Образец 1
0,018	0,037	—	—	0,016
0,062	—	0,029	—	—
0,069	—	—	0,021	0,016
0,070	—	0,029	—	—
0,078	—	—	0,022	—
0,129	0,039	—	—	—
0,150	—	0,029	—	—
0,250	0,037	—	—	0,016
0,260	—	—	0,021	—

Результаты, представленные в табл. 36 и 37, показывают, что величина проницаемости образцов не меняется с изменением перепада давления, поэтому можно сопоставлять значения проницаемости образцов, не учитывая величины перепада давлений.

Обобщая данные таблиц 36 и 37, получим следующее:

Для первого случая

Образцы	1	2
Проницаемость, Д по:		
воздуху	1,15	0,78
модели нефти	0,60	0,58
естественной нефти	0,60	0,54

Для второго случая

Образцы	1	3
Проницаемость, Д по:		
воздуху	1,15	1,36
естественной нефти	0,71	0,90
модели нефти	0,43	0,56

Таким образом, в первом случае $K_{\text{возд}} > K_{\text{мод}} = K_{\text{нат}}$; во втором $K_{\text{возд}} > K_{\text{нат}} > K_{\text{мод}}$.

Полученные данные находятся в полном соответствии с результатами опытов по адсорбции, изложенными в главе II. Адсорбция асфальтенов из газонасыщенной нефти меньше, чем из дегазированной с добавлением петролейного эфира. Поэтому фильтрация модели нефти вслед за естественной (глубинной пробой) приводит к дополнительной адсорбции из нее асфальтенов, что вызывает уменьшение проницаемости. Фильтрация же глубинной пробы вслед за моделью нефти не приводит к изменению проницаемости.

Результаты проведенных опытов указывают, что адсорбция асфальтенов приводит к уменьшению проницаемости породы при фильтрации в ней нефти. При этом снижение проницаемости находится в прямой зависимости от адсорбционной способности асфальтенов, что обусловлено активностью асфальтенов и физико-химическими свойствами адсорбента.

Некоторые обобщения исследований процесса затухания фильтрации нефтей

Некоторые исследования фильтрации нефтей указывают на меньшую проницаемость по нефти, чем по неполярной жидкости. Механизм этого явления в работах [88, 87] объясняется пристенным гелеобразованием, связанным с адсорбцией активных компонентов из нефти. Были обобщены результаты тех исследований [12, 76, 178] затухания фильтрации, которые дают возможность выделить несколько характерных видов кривых затухания (рис. 96).

Характерная кривая затухания фильтрации была получена при фильтрации керосина с добавкой стеариновой кислоты и смесей керосина с асидолом в сцементированном грунте. Кривые затухания фильтрации в исследованиях [71] имеют характерную S-образную форму и описываются уравнением

$$q = q_0 e^{-\beta t^2}, \quad (89)$$

где q — переменная скорость фильтрации; q_0 — начальная скорость

фильтрации; τ — время фильтрации; β — нормирующий коэффициент.

Ранее Ф. А. Требиным [178] было предложено уравнение затухания фильтрации нефти в кварцевых песчаниках

$$q = a \left(\frac{\tau}{T} \right)^{-b}. \quad (90)$$

Здесь a — скорость фильтрации нефти при $\tau=T$; T — время достижения предельного затухания; $b=0,943$ — константа.

Уравнение (90) неудобно применять, так как по нему невозможно определить заранее ход процесса затухания на основании изучения начальной стадии фильтрации. Поэтому для кривой затухания фильтрации по Ф. А. Требину [178] можно предложить более общее уравнение затухания

$$q = q_0 e^{-\alpha \tau}, \quad (91)$$

где α — нормирующий коэффициент.

Обобщая данные по затуханию фильтрации нефтей и основываясь на уравнениях (89) и (90), составлено общее уравнение [157], частными случаями которого являются уравнения (89) и (90), имеющее следующий вид:

$$q = q_0 e^{\alpha \tau + \beta \tau^2}. \quad (92)$$

Коэффициенты α и β зависят от физико-химических свойств адсорбента и адсорбата и ряда условий процесса фильтрации.

Частным случаем уравнения (92) при α равным 0 и $\beta=0$ является закон Дарси, по которому $q=\text{const}$. При $\alpha=0$ и $\beta<0$ имеем уравнение (89), при $\beta=0$ и $\alpha<0$ — уравнение (91). В других случаях при $\alpha<0$ существуют переходные формы кривых, поэтому кривая может иметь вначале небольшой стабильный участок и даже увеличение скорости фильтрации, как было отмечено в опытах Г. А. Бабаляна и др. [76].

Уравнением (92) также можно описать кривую 3 (см. рис. 96), полученную при исследовании образцов девонских песчаников и туймазинской пластовой нефтью.

Нами рассмотрены кривые затухания фильтрации на основе метода подобия, примененного к адсорбционным процессам. В соответствии с этим методом и по аналогии с методом расчета ректификационных колонн, при котором учитывают теоретические тарелки, весь процесс адсорбции рассматривают как протекающий непрерывно и последовательно в одном или нескольких идеальных адсорбентах (реакторах).

Представлены кривые адсорбции по Ван Кревелену, идущей в одном, пяти и бесконечно большом числе теоретических адсорбентов (рис. 97). Если через адсорбент с объемом V непрерывно проходит единицу времени объем Q , то среднее время контактирования $\bar{\tau}$ будет

$$\bar{\tau} = \frac{V}{Q}. \quad (93)$$

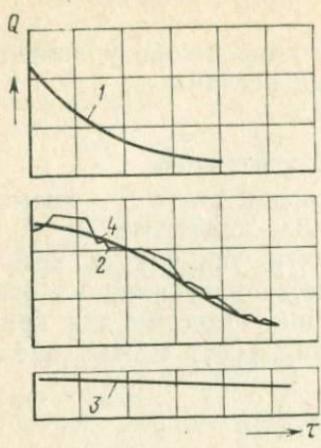


Рис. 96. Характерные кривые затухания фильтрации нефти по данным Ф. А. Требина (1); К. А. Бабаляна (2); Д. М. Торикова (3); обобщенная кривая (4)

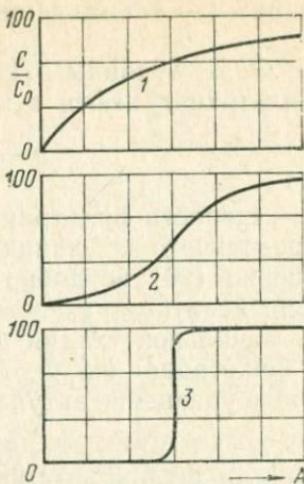


Рис. 97. Адсорбция по Ван Кревелену.

1 — в одном адсорбенте; 2 — в пяти адсорбентах; 3 — в бесконечно большом числе теоретических адсорбентов (c — равновесная адсорбция, c_0 — ее предельное значение)

Под идеальным адсорбером подразумевается реактор, в котором продолжительность равновесной адсорбции значительно меньше средней продолжительности контактирования $\bar{\tau}$. Поэтому можно рассматривать породу как каскад большого числа адсорбиров. Сопоставляя кривые затухания фильтрации (см. рис. 96) с кривыми адсорбции по Ван Кревелену (см. рис. 97), замечаем, что первые представляют как бы зеркальное отображение вторых. Возможность такого сопоставления подтверждается работой Е. А. Серпионовой [171], которая, исследуя первую область Лангмировской изотермы, установила, что кривые Шумана, выражающие функциональную зависимость отношения концентрации неадсорбированного вещества при выходе из адсорбера к начальной концентрации адсорбируемого вещества от продолжительности процесса адсорбции, в зависимости от скорости потока и других факторов (например, коэффициента массопереноса), могут представлять семейство кривых экспоненциального и S-образного вида, плавно переходящих из одного вида в другой.

Отметим также, что в рассматриваемых опытах по затуханию фильтрации нефтей мы не учитывали адсорбционные способности образцов, т. е. различные значения V в уравнении (93), исходные концентрации и характеристику активных компонентов нефтей.

Несмотря на столь большое различие в исходных данных в указанных экспериментах, мы все-таки считаем возможным сопоставить зависимости $q = f(\tau)$ с зависимостью $c : c_0 = f(\tau)$, так как действительно $q = f\tau$ в большой степени зависит от объема V или

вернее, от удельной поверхности адсорбента, свойств и концентрации адсорбата.

Таким образом, можно считать, что затухание фильтрации в опытах Ф. А. Требина ближе соответствует случаю, когда время достижения равновесной адсорбции меньше времени контактирования, что наиболее вероятно при прочих равных условиях при малых скоростях фильтрации; в опытах Г. А. Бабаляна и др. затухание фильтрации соответствует случаю, когда время контактирования нефти с породой соизмеримо со временем достижения равновесной адсорбции; в опытах Д. М. Торикова затухание фильтрации отвечает такому случаю, когда время контактирования нефти с породой меньше времени достижения равновесной адсорбции. Таким образом, кривая Г. А. Бабаляна и др., находясь между кривой Ф. А. Требина и прямой затухания Д. М. Торикова, подтверждает приемлемость предложенного уравнения затухания фильтрации нефтей

$$q = q_0 e^{\alpha t + \beta t^2}.$$

Исследования, описанные в настоящей главе, показали, что адсорбционные процессы, происходящие на границе нефть — порода, оказывают существенное влияние на фильтрацию нефти и приводят в ряде случаев к значительному затуханию фильтрации. Если толщины адсорбционных слоев настолько малы по сравнению с диаметром фильтрационных каналов породы, что не могут оказать влияние на фильтрацию нефти, то величины граничных слоев соизмеримы с диаметром фильтрационных каналов породы.

Результаты проведенных исследований показали, что на величину затухания фильтрации оказывают влияние не только процентное содержание в нефти асфальтенов и их активности, но и состояние твердой поверхности.

Исследования, проведенные с пластовыми нефтями и их моделями, показывают, что результаты опытов с моделями нефтей нельзя переносить на пласт.

Таким образом, адсорбция асфальтенов оказывает существенное влияние на проницаемость пород. Учитывая, что величина адсорбции асфальтенов на твердой поверхности зависит как от природы поверхности, так и от степени ее гидрофобности, нельзя заранее, только по данным содержания асфальтенов и их активности, судить о величине возможного затухания фильтрации. Этот вывод особенно важно учитывать при подготовке образцов пород к опытам по фильтрации нефтей.

Полученные результаты, в первую очередь, относятся к гидрофобным и гидрофобизованным участкам пласта. Исследования с пористыми средами, содержащими погребенную воду, не проводились, но можно предполагать, что в этом случае процесс фильтрации еще более осложнится из-за возникновения границ раздела вода — твердая фаза, вода — нефть.

Глава VI

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НА ПРОЦЕСС ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ ВОДОЙ ИЗ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ

Величина адсорбции активных компонентов нефти породой существенно зависит от концентрации в нефти асфальтенов и их активности, газонасыщенности нефти, а также от типа и концентрации углеводородных жидкостей, вводимых в нефть при составлении ее модели.

Вопрос влияния адсорбции асфальтенов породой на процесс вытеснения нефти из нее интересен для практики разработки нефтяных месторождений, так как адсорбция асфальтенов влияет на конечную нефтеотдачу, на темпы извлечения нефти из пласта, а также на удельный расход воды, вытесняющей нефть.

Исследование можно проводить двумя путями.

1. Проведение экспериментов по вытеснению нефти водой созданием на образце породы необходимого перепада давления, обеспечивающего вытеснение, или закачкой вытесняющей воды в нефтенасыщенный образец породы с постоянной объемной скоростью. Постановка этих экспериментов с соблюдением критериев подобия трудна из-за необходимости проведения их на образцах пород значительной длины. Это приводит к длительности опыта (с учетом пластовых скоростей), больших расходов нефти и невозможности использования естественных кернов. Длина образца породы в таких опытах должна быть не менее одного метра для определения полного коэффициента вытеснения и не менее 2 м для определения безводного коэффициента вытеснения. Извлечение кернов такой длины вдоль напластования невозможно, а использование составного керна в подобных опытах — спорно. Поэтому необходимо проводить опыты на насыпном грунте, используя кернодержатель с пневмогидрообжимом. Очевидно, что проведение большого числа таких опытов — работа чрезвычайно трудоемкая.

2. Опыты капиллярного замещения нефти водой нефтью с применением «полупроницаемых» (гидрофилизованных или гидрофобизированных) перегородок. В этих опытах можно использовать естественные керны, а методика проведения их, позволяет одновременно вести исследования на нескольких образцах породы, и проводят их с моделированной погребенной водой.

Значительную часть опытов проводили, используя метод определения остаточной водно- и нефтенасыщенности при капиллярном замещении воды нефтью и нефти водой.

Анализ результатов исследований свойств адсорбционного и граничного слоев нефти показал, что значительная часть нефти за водонефтяным контактом остается в пленочном состоянии. Следовательно, об эффективности закачиваемого в пласт агента для увеличения нефтеотдачи можно судить по его нефтеотмывающим свойствам.

Опыты по отмывке пленки нефти относительно просты, поэтому их проводили перед исследованиями по вытеснению нефти водой из пористой среды.

Влияние активных компонентов нефти на ее отмыв с твердой поверхности водой

Механизм отмыва нефти с твердой поверхности, влияние материала твердой поверхности, состава отмывающей воды, концентрации ПАВ в воде и их свойства рассмотрены в ряде работ [9, 184, 102, 123]. Установлено, что чем больше содержание активных компонентов в нефти, тем медленнее идет разрыв пленки и меньшее количество нефти отмывается от поверхности. Активными компонентами бакинских нефтей являются нафтеновые кислоты, а урало-волжских нефтей — асфальтены, в состав которых входят не только асфальтены, но и их соединения, в том числе и металло-порфириновые комплексы.

Однако во всех этих исследованиях не учитывали содержание в нефти металлопорфириновых комплексов, которые, по нашему мнению, вносят основной вклад в поверхностную активность нефти.

Первые работы [9, 102, 123] по отмыву пленки нефти проводили на пластинах (стекло, металл и т. п.), которые вместе с пленкой нефти прикрепляли к оси электродвигателя, что позволяло исследовать разрыв и смыв пленки нефти с твердой поверхности в статических и динамических условиях при разных скоростях.

В приводимых нами исследованиях эта методика была несколько изменена: использовали не пластинку, а цилиндры из стекла и кварца, покрытые зернами кварца, карбоната или естественной дезагрегированной породой. Цилиндрическая форма твердой фазы позволяла получить постоянную скорость на границе пленки нефть — вода в любой точке поверхности. Шероховатость поверхности, близкая к природной, более полно моделировала процесс отмыва с учетом адсорбционных эффектов.

Отмыв пленки проводили по следующей методике. Поверхность стеклянных цилиндров тщательно обезжиривали бензолом, затем промывали дистиллированной водой. На очищенную поверхность цилиндров (внешнюю и внутреннюю) наносили тонкий слой клея БФ-2 и высушивали в термостате; эту операцию повторяли три раза. Затем поверхность вновь покрывали kleem и засыпали фрак-

ционированным песком (кварц, карбонат, дезагрегированные породы). После этого высушенные цилиндры взвешивали и помещали в исследуемую нефть на 72 ч. Для получения пленки цилиндры переносили из нефти в эксикатор на подставку с фильтровальной бумагой. Во избежание окисления на дно эксикатора наливали нефть для того, чтобы стекание нефти с цилиндров происходило в атмосфере, насыщенной ее парами. Фильтровальную бумагу меняли по мере загрязнения. Ставление нефти капиллярным впитыванием и за счет гравитационных сил проводили до постоянной массы цилиндров. Затем ее помещали в стаканы с исследуемой водой (рис. 98). Пленка нефти, разрываясь, на твердой поверхности образует капли, часть из них отрывается и всплывает вверх. Отмытая нефть растворяется известным количеством бензольно-керосиновой смеси, раствор отбирают с поверхности воды пипеткой и определяют его оптическую плотность. Пользуясь предварительно построенной кривой зависимости оптической плотности нефти в бензольно-керосиновой смеси от концентрации в ней нефти, рассчитывают процентное отношение отмытой нефти ко всему количеству нефти на цилиндре.

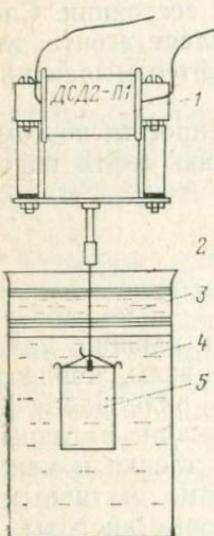


Рис. 98. Схема установки по исследованию отмыва пленки нефти с твердой поверхности.

1 — электродвигатель с редуктором; 2 — химический стакан; 3 — отмытая нефть; 4 — нефтесо-мывающая вода; 5 — цилиндр с пленкой отмывающей нефти

В опытах первой серии использовали стеклянные и кварцевые цилиндры без нанесения на них зерен породы. В опытах использовали нефти Арланского месторождения, отобранные из трапов скв. 380 и 20. Такой выбор нефтью позволил установить влияние содержания асфальтенов в нефти на отмыв нефти. Опыты вели при температуре 24, 50 и 70°С, отмывающими фазами служили пресная вода и пресная вода с добавкой ПАВ ОП-10 в количестве 0,05%.

Ниже приведены толщины пленок нефти, мкм, на стекле и кварце.

Номер скважины	380	20
Стекло	$13,5 \pm 1,0$	$19,0 \pm 2,0$
Кварц	$14,0 \pm 2,0$	$22,0 \pm 2,0$

Пленки нефти из скв. 20 имеют большую толщину, чем из скв. 380. Это можно объяснить большей вязкостью нефти и большим содержанием асфальтенов в нефти из скв. 20, чем из скв. 380.

Результаты опытов представлены на рис. 99. Каждая точка является средним значением из пяти параллельных опытов. Анализ графиков показывает, что отмыв пленки нефти из скв. 380 при прочих равных условиях (скорость и температура) значительно

больше, чем пленка нефти из скв. 20. Если в статических условиях можно было объяснить разницу в отмыве вязкостным фактором, то при высоких скоростях и температуре 70°С (кривые 1) влияния вязкостного фактора практически нет и можно утверждать, что содержание асфальтенов в нефти, а следовательно, и адсорбция их существенно влияют на количество нефти, отмываемой с твердой поверхности.

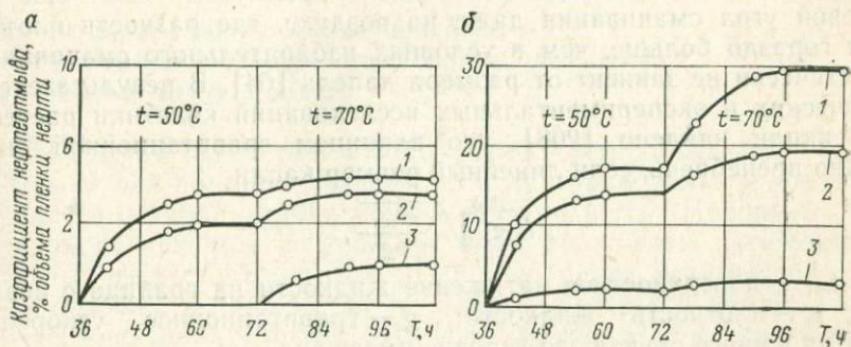


Рис. 99. Кинетика отмыва пленки нефти скв. 20 (а) и скв. 380 (б) со стеклянных цилиндров пресной водой.

1, 2 — скорость 100, 10 м/мес; 3 — статические условия

В опытах второй серии были использованы цилиндры, поверхность которых была покрыта породой. Пленку нефти отмывали дистиллированной водой. В опытах использовали три образца нефтей: трапная проба нефти, эта же проба деасфальтированная и исходная проба, частично лишенная порфиринов.

Проведенные исследования показывают (см. рис. 99), что меньше всего отмывается трапная проба нефти, содержащая асфальтены и порфирины. Наибольший процент отмыва соответствует деасфальтированной нефти. Нефть, частично лишенная порфиринов, отмывается лучше, чем исходная нефть, и по скорости отмыва приближается к деасфальтированной, однако количество отмытой нефти остается меньшим, чем для деасфальтированной нефти.

В условиях избирательного смачивания твердой поверхности нефтью и водой порфирины играют большую роль, определяя поведение нефти, содержащей их на межфазных границах. Это очевидно видно при изучении кинетики избирательного смачивания бензольными растворами асфальтенов твердой поверхности. Для исследования были выбраны асфальтены с различным содержанием в них порфиринов. Величину избирательного смачивания оценивали по краевому углу, измеряемому проекционным методом. В кювету с дистиллированной водой помещают полированную, тщательно очищенную пластину исследуемого материала. Шприц, снабженный иглой с загнутым кончиком, заполняют исследуемой углеводородной жидкостью, каплю которой выдавливают в воде

на дне кюветы. В условиях термодинамического равновесия каплю рассматривают в микроскоп.

На форму капли оказывают влияние не только поверхностные, но и гравитационные силы. При большой разности плотностей смачивающих жидкостей форма капли под воздействием выталкивающей силы сильно отличается от сферической. В этом случае краевой угол не может служить объективным показателем смачивания. Однако влияние выталкивающей силы велико только для капель большого размера. Для капель радиусом 0,39—0,60 мм краевой угол смачивания даже на воздухе, где разность плотностей гораздо больше, чем в условиях избирательного смачивания, практически не зависит от размера капель [64]. В результате теоретических и экспериментальных исследований кинетики растекания капли найдено [208], что влиянием гравитационной силы можно пренебречь, если линейный размер капли

$$l_0 < \sqrt{\frac{2\sigma_{жф}}{\rho g}},$$

где $\sigma_{жф}$ — поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом; ρ — плотность жидкости; g — гравитационное ускорение.

Для нашего случая это условие имеет вид

$$l_0 < \sqrt{\frac{2\sigma_{ви}}{(\rho_1 - \rho_2) g}},$$

где $\sigma_{ви}$ — поверхностное натяжение углеводородной жидкости на границе с водой.

Для бензола, имеющего минимальную плотность из всех исследованных жидкостей:

$$\sigma_{ви} = 33 \text{ эрг/см}^2; \quad \gamma_1 = 1 \text{ г/см}^3; \quad \gamma_2 = 0,875 \text{ г/см}^3;$$

$$l_0 = \frac{2 \cdot 33}{0,125 \cdot 980} = \sqrt{0,539} = 0,735 \text{ см} = 7,35 \text{ мм}.$$

Размер капли раствора порфиринов в бензole будет иметь следующую величину ($\sigma_{ви} = 10 \text{ эрг/см}^2$):

$$l_0 = \sqrt{\frac{2 \cdot 10}{0,125 \cdot 980}} = 4,47 \text{ мм},$$

т. е. при изменении σ от 33 до 10 эрг/см² размер капли не должен превышать 4,47 мм. Условие $l_0 < 4$ мм соблюдалось во всех наших опытах.

Результаты измерений (см. рис. 12) показывают, что в начальный момент времени краевые углы мало отличаются друг от друга, однако отличие превышает ошибку измерения, составляющую в наших опытах 5 %. В начальный момент краевой угол смачивания тем меньше, чем больше содержание порфиринов в углеводородной жидкости. С течением времени происходит инверсия смачивания. При малом содержании порфиринов в асфальтенах явно выражена тенденция к выполноживанию кривых 3 и 4. При большом содержании порфиринов (кривая 1) краевой угол продолжает увеличива-

ваться и через 24 ч. Таким образом, растворы асфальтенов в бензole, имеющие различное содержание порфиринов, гидрофобизуют гидрофильтруемую смоченную водой поверхность кварца. Степень гидрофобизации тем больше, чем больше порфиринов в растворе. Тогда как асфальтены, лишенные порфиринов, дают практически постоянный угол смачивания независимо от концентрации асфальтенов в бензole (см. рис. 13).

Влияние адсорбции на остаточную водо-и нефтенасыщенность при капиллярном замещении воды нефтью и нефти водой

Количество погребенной воды в нефтяном коллекторе важно не только для подсчета запасов, но и для рациональной разработки пласта, выбора метода воздействия на него. Например, при высоком содержании погребенной воды добавление поверхностно-активных веществ к вытесняющей воде будет нецелесообразным из-за большей адсорбции их на породе, смоченной водой, чем на породе, смоченной нефтью [184]. При закачке в пласт промышленных стоков с большим содержанием в нем погребенной воды необходимо предусматривать (при внутренконтурном заводнении) возможность выпадения в осадок ряда солей из-за реакции между закачиваемым промышленным стоком и погребенной водой. Это приводит к более сложной подготовке сточной воды или даже к невозможности ее использования для заводнения [114, 135].

Следует полагать, что полученная зависимость между капиллярным давлением и остаточной водонасыщенностью в образцах нефтеносной породы позволяет косвенным путем оценить содержание погребенной воды в нефтеносной породе, а также оценить ее порометрическую характеристику.

Определение количества погребенной воды методом капиллярного замещения получило широкое распространение. Однако эти исследования вели на моделях нефти при атмосферном давлении.

В основу метода капиллярного замещения положены следующие физические представления:

1. В пласте в результате действия гравитационных и капиллярных сил существует статическое равновесие.

2. Водная и нефтяная фазы непрерывно распределены вплоть до уровня подошвенных вод.

Эти представления основаны на существовании в пласте погребенной воды, что вытекает не только из гидравлической теории генезиса нефтяных месторождений, но и установлено прямыми определениями [74].

На объем воды, находящейся в элементе породы, расположенной на расстоянии (по высоте) H от зеркала подошвенной воды, действуют силы вытеснения, обусловливаемые гравитационным эффектом, и капиллярными силами, движущими воду вверх от зеркала воды.

Исходя из условия статического равновесия этих сил,

$$p_{\text{гравит}} = p_{\text{капил}}, \quad (94)$$

$$p_{\text{гравит}} = H(j_b - j_h)g; \quad (95)$$

$$p_{\text{капил}} = \sigma_{\text{вн}} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (96)$$

а также можно записать

$$H(j_b - j_h)g = \sigma_{\text{вн}} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right). \quad (97)$$

Очевидно, что для определения содержания погребенной воды в керне при проведении эксперимента необходимо создать давление вытеснения, равное пластовому давлению вытеснения пласта. Естественно, что при использовании керна данного месторождения, глубинной пробы нефти и воды, используемой при заводнении (или пластовой) будут соблюдены условия, соответствующие пластовым. При использовании непластовых жидкостей следует предположить, что главные радиусы кривизны r_1 и r_2 зависят только от степени насыщенности породы, а не от физико-химических свойств вытесняемой и вытесняющей жидкостей, что, безусловно, не отвечает действительности.

Характеристика объектов исследования

В соответствии с изложенным представляло интерес проведение исследований с нефтями, отличающимися содержанием высокомолекулярных компонентов и газа. Было поставлено две серии опытов.

В опытах первой серии — использовали пластовую воду и нефть Туймазинского месторождения, а также ее модель — смесь дегазированной нефти с керосином. Опыты проводили при 20°C с использованием нефти с давлением насыщения 35 кгс/см², модели нефти — 39% дегазированной нефти с 61% керосина¹, и при 30°C с нефтью давлением насыщения 80 кгс/см², модель — 35% дегазированной нефти с 65% очищенного керосина. Смеси нефти с керосином составляли, исходя из значений вязкости газонасыщенной нефти при давлении опыта (табл. 38).

Данные, характеризующие образцы длиной 10, диаметром 40 мм продуктивных пород, использованные в опытах, приведены ниже.

Воздухопроницаемость	Пустотность, %	Объем пустот, см ³
733	26,5	3,49
740	26,5	3,46
603	22,5	2,94
635	23,0	2,86

¹ Смешение использованной нефти с керосином не приводило к осаждению асфальтенов.

Таблица 38

**Характеристика пластовой нефти Туймазинского месторождения
(скв. 550) и ее модели**

Показатель	Пластовая нефть	Модель нефти
Давление, кгс/см ² :		
насыщения	35/80	0/0
опыта	65/95	0/0
Средняя плотность, г/см ³	0,812/0,793	0,829/0,820
Вязкость, сПз	3,15/2,20	3,20/2,15
Поверхностное натяжение на границе с пластовой водой, эрг/см ²	—	23,3/24,6

Примечание: в числителе данные опытов I серии, в знаменателе — II серии.

В опытах второй серии — использована пластовая вода и нефть Арланского месторождения. Характеристика пластовой нефти и ее модели, составленной по методике [19] при температуре 24°С и давлении 100 кгс/см², следующая.

Нефть	Пластовая	Модель
Давление насыщения, кгс/см ²	85	0
Средняя плотность, г/см ³	0,871	0,886
Поверхностное натяжение на границе с водой, эрг/см ²	—	29,6

В табл. 39 приведена характеристика образцов продуктивных пород, использованных в опытах с Арланской нефтью и ее моделью.

Таблица 39

Характеристика образцов

Месторождение	Номер скважины	Интервал отбора, м	Длина образца, мм	Диаметр образца, мм	Керосинопроницаемость, мД	Пустотность, %	Объем пустот, см ³
Арланское	59	1282—1287	17,0	28,5	253	22,7	2,40
Новохазинское	317	1252,6—1257,2	17,6	29,2	925	24,9	2,93
То же	18	1237,5	20,8	28,8	1884	25,8	3,49
»	10	1239,8—1243,5	26,0	28,8	2576	21,9	3,61
Арланское	64	1389—1390	19,2	28,9	2594	28,0	3,59
Касево	180	1326,6	21,4	28,5	6962	25,7	3,27

Общая методика исследований

Подготовленные к опыту образцы насыщают пластовой водой и упаковывают в кернодержатель. (Описание экспериментальных установок дано ниже.)

Для сопоставления результатов экспериментов с газонасыщенными нефтями и их моделями опыты ведут на одних и тех же образцах песчаников. При проведении опытов с газонасыщенными нефтями общее давление поддерживают больше давления насыщения, чтобы не выделялся газ.

Общая методика проведения опыта заключается в следующем.

После упаковки керна в кернодержатель со стороны водяной части схемы создается давление, заданное в опыте, одновременно такое же давление создается и в нефтяной части схемы, после чего вентиль, соединяющий эти части, открывают. Вытеснение воды нефтью ведут при строго фиксированном перепаде давлений на образце до тех пор, пока давление вытеснения не уравновесится капиллярными силами. После прекращения вытеснения при заданном перепаде давлений переходят к следующему перепаду давлений и так далее. В процессе вытеснения фиксируют количество жидкости, вытесненной за равные интервалы времени и при заданном перепаде давлений. Таким образом, снимают кривые зависимости между остаточной водонасыщенностью и давлением вытеснения.

Чтобы вытеснить нефть водой, перепад давления на образце снижают до нуля, а затем постепенно увеличивают и вытеснение нефти водой осуществляется таким же образом, как и вытеснение воды нефтью. Полученные данные позволяют построить кривые зависимости: остаточная нефтенасыщенность — давление вытеснения. По полученным данным строятся кривые, иллюстрирующие изменение вытеснения нефти во времени.

Предварительный анализ максимально допустимых погрешностей показал, что относительная ошибка в опытах по вытеснению воды нефтью не превышает $\approx 1\%$, а нефти водой — $\approx 3\%$.

Экспериментальная аппаратура

В опытах с туймазинской нефтью была использована установка (рис. 100), основной узел которой — кернодержатель. В нем происходит капиллярное вытеснение из образца одной жидкости другой. Кернодержатель представляет собой толстостенный стальной цилиндр с двумя конусообразными крышками, которые прижимаются к нему с помощью винтового пресса, образуя герметически закрытую камеру.

Внутри камеры помещают патрон кернодержателя с установленным в нем образцом исследуемого песчаника. Конструкция кернодержателя позволяет прижимать к торцам образца одновременно две полупроницаемые перегородки: верхнюю — гидрофобную, нижнюю — гидрофильтрующую. Патрон, зажатый в кернодержатель, делит его внутреннее пространство на нефтяную и водяную части.

Для замера перепада давления, при котором происходит вытеснение одной жидкости другой, служит ртутный дифференциальный манометр, колена которого изготовлены из органического

стекла, заключенного в стальной кожух с пазами. За перепадом давлений следят визуально.

Для установления заданного перепада давлений используют стальную колонку, заполняемую ртутью, уровень которой в колонке поддерживали с помощью электроконтактов. Низ колонки соединен с контейнерами для воды и нефти.

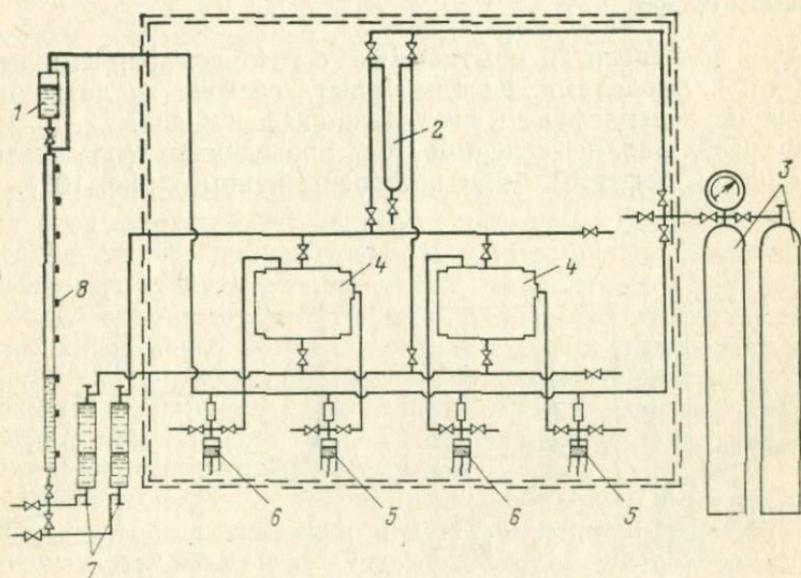


Рис. 100. Гидравлическая схема установки для определения остаточной водонасыщенности в пластовых условиях.

1 — контейнер с нефтью; 2 — дифференциальный манометр; 3 — баллоны с азотом; 4 — кернодержатели; 5 — мерники для нефти; 6 — мерники для воды; 7 — емкость для ртути; 8 — напорная колонка

Мерник, служащий для замера под давлением вытесненной из образца жидкости, состоит из измерительного пресса емкости с глазком для визуального наблюдения (по риске глаза) за уровнем жидкости. Мерники для воды и нефти имеют одинаковое устройство. В начале опыта плунжер измерительного пресса выведен в переднее крайнее положение. Емкость до риски глаза заполняют у нефтяного мерника керосином, а у водяного, во избежание корродирующего действия пластовой воды на узлы пресса, емкость заполняют металлической ртутью, а пространство от емкости до риски глазка — водой.

Учитывая высокий класс точности замера объема вытесняемой жидкости (точность пресса $0,01 \text{ см}^3$), погрешность в проводимых опытах не превышала 1% при определении остаточной водонасыщенности и 3% при определении остаточной нефтенасыщенности.

Установку помещают в воздушный терmostат, в котором температура поддерживается автоматически.

В опытах с арланской нефтью, проведенных значительно позже, использовали более совершенную установку. Кернодержатель был оборудован эластичной манжетой, позволяющей создать обжим по образующей поверхности образца для исключения возможного проскальзывания вытесняющей жидкости вдоль боковой поверхности образца.

Результаты опытов

Было проведено 20 опытов: 10 — с газонасыщенными нефтями и 10 — с их моделями. Каждый опыт состоял из двух циклов: вытеснение воды нефтью и вытеснение нефти водой.

По результатам экспериментов, проведенных с туймазинской и арланской нефтями, были построены кривые (рис. 101).

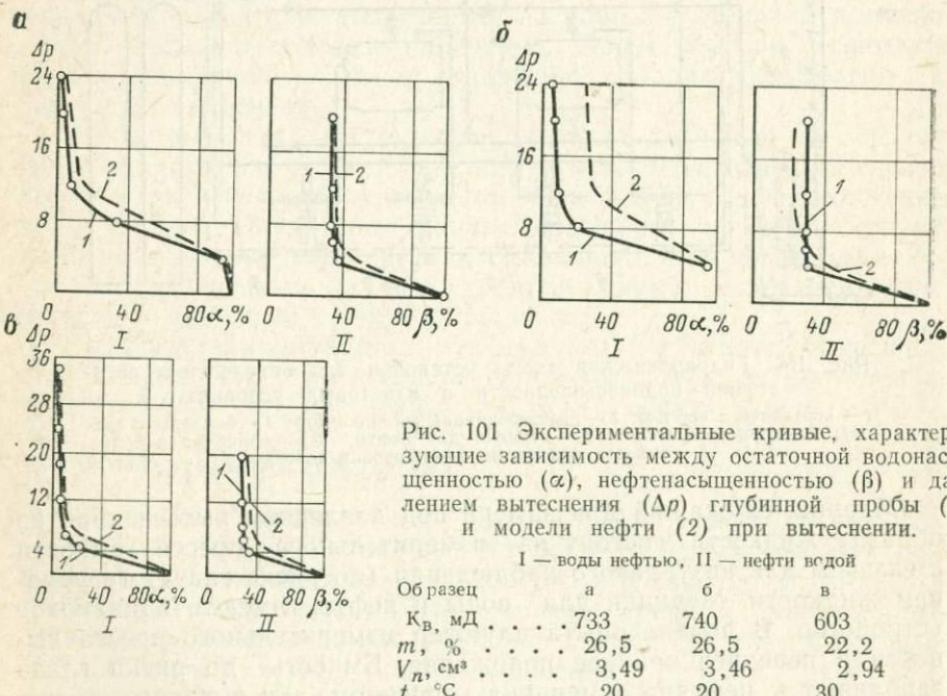


Рис. 101 Экспериментальные кривые, характеризующие зависимость между остаточной водонасыщенностью (α), нефтенасыщенностью (β) и давлением вытеснения (Δp) глубинной пробы (1) и модели нефти (2) при вытеснении.

I — воды нефтью, II — нефти водой

Как видно из рис. 101, остаточная водонасыщенность в опытах с газонасыщенной нефтью меньше, чем с ее моделью. Разность между количеством остаточной воды, полученной на одних и тех же образцах газонасыщенной нефти и ее модели для туймазинской нефти, при максимальных, достигнутых в опытах, перепадах давлений колеблется от 3 до 20%, а для арланской нефти — от 2 до 8%. Полученные результаты, на наш взгляд, находят свое объяснение из данных экспериментов М. М. Кусакова и Н. Д. Таирова [89]. При контакте газонасыщенной нефти с водой газ, растворенный в нефти, частично переходит в воду.

При этом происходит адсорбция газа как на границе нефть—вода, так и на границе вода—порода. Это ведет к некоторой гидрофобизации породы, улучшая условия смачиваемости породы нефтью, т. е. разрыву пленки воды на породе [184]. Это, естественно, улучшает условия вытеснения воды нефтью и уменьшает водонасыщенность керна. Как известно, газовый фактор у туймазинской нефти более чем в 4 раза выше, чем у арланской нефти. Поэтому если полученные в результатах различия между количеством остаточной воды в газонасыщенной нефти и ее модели объяснять данными [84], то становится понятной и меньшая разность этих величин в арланской нефти, чем туймазинской.

Сопоставление указанных кривых (см. рис. 101) также показывает, что как для газонасыщенной нефти, так и для ее модели количество остаточной воды не зависит от проницаемости образцов. Некоторые авторы указывают, что между остаточной водонасыщенностью и проницаемостью существует зависимость: с уменьшением воздухопроницаемости песчаника увеличивается в нем количество остаточной воды. Однако полученные нами результаты показывают, что соглашаться с таким выводом преждевременно и методически не совсем правильно. Правильнее было бы увязать остаточную водонасыщенность с порометрической характеристикой образца, его заглинизованностью, типом цементации и минералогическим составом.

Сопоставление кривых зависимости остаточной нефтенасыщенности от давления вытеснения нефти водой для туймазинской и арланской нефтей показывает, что остаточная нефтенасыщенность для газонасыщенной нефти несколько меньше, чем для ее модели. Разница в остаточной нефтенасыщенности по отдельным образцам колеблется как для туймазинской, так и для арланской нефтей в пределах от 2 до 15%. Характерно, что для арланской нефти остаточная нефтенасыщенность больше, чем для туймазинской. Такие результаты, на наш взгляд, можно объяснить адсорбцией асфальтенов из нефтей и их моделей. Как было показано в главе II, адсорбция асфальтенов из газонасыщенных нефтей значительно меньше, чем из их моделей, а коэффициент вытеснения существенно зависит от степени гидрофобности породы, убывая с возрастанием гидрофобности. Этим и следует объяснить различие в нефтенасыщенности для туймазинской и арланской нефтей, ибо концентрация асфальтенов в арланских нефтях значительно больше, чем в туймазинских.

В проводимых опытах, как правило, основная масса воды и нефти вытесняется при малых (первоначальных) перепадах давлений. Повышение перепада давлений ненамного увеличивает водонефтеотдачу, и (см. рис. 101) при высоких перепадах кривая резко выполаживается, асимптотически приближаясь к оси ординат.

Анализ кривых (рис. 102) показывает, что процесс вытеснения в газонасыщенной нефти резко отличен от вытеснения ее модели. В первом случае кривые вытеснения гораздо круче, а сам про-

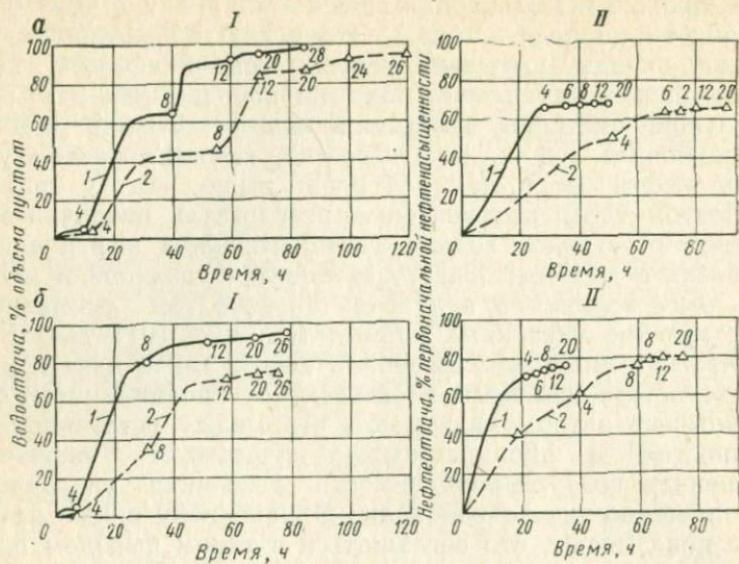


Рис. 102. Динамика вытеснения воды нефтью и нефти водой в условиях капиллярного вытеснения в зависимости от свойств нефти.

1 — глубинная пробы нефти; 2 — модель нефти

цесс — интенсивнее. Особенно ярко это различие при вытеснении нефти водой. Газонасыщенная нефть при первоначальном перепаде вытесняется больше, чем за весь период вытеснения модели нефти.

Такое различие можно объяснить только разными физико-химическими свойствами нефти и ее модели, созданной из той же нефти дегазацией ее и добавлением к ней углеводородных жидкостей. Очевидно, в основе этих явлений лежат адсорбционные процессы. Поскольку порода, насыщенная моделью нефти, более гидрофобна, чем порода, насыщенная пластовой нефтью, то естественно, что при прочих равных условиях давление сдвига будет тем больше, чем большее степень гидрофобности породы. Коэффициент охвата водой будет при равных перепадах давления тем больше, чем меньше гидрофобность породы.

При таких условиях экспериментов длительность каждого опыта составляла 400 ч. Проведение 20 опытов не позволяет сделать окончательных выводов о содержании погребенной воды для Туймазинского и Арланского месторождений. Однако эти результаты убедительно показывают:

1) моделирование нефти путем добавки к ней углеводородных жидкостей не может считаться правомерным (результаты опытов, проведенных с моделями нефтей, нельзя полностью переносить в пластовые условия);

2) нефтеотдача существенно зависит от количества и качества адсорбированных породой асфальтенов.

Влияние граничного слоя нефти на остаточную водонефтенасыщенность пористой среды

Некоторые общие положения моделирования процесса вытеснения нефти водой

Анализ лабораторных опытов по вытеснению нефти водой показывает, что в подавляющем большинстве случаев полученные результаты несопоставимы и даже противоречивы. Большинство исследователей, соблюдая в проводимых опытах гидродинамические условия моделирования, не учитывают физико-химические явления, сопровождающие фильтрацию нефти и ее вытеснение водой из реального коллектора. Это свидетельствует о том, что нет единого мнения о необходимых условиях проведения указанных исследований. Развитие новых методов увеличения коэффициента извлечения нефти из пласта, заключающихся в улучшении нефте вытесняющих и нефтеотмывающих свойств закачиваемой в пласт воды или других агентов, требует постановки сопоставимых лабораторных опытов, которые бы учитывали физико-химические эффекты, сопровождающие этот процесс.

Известно, что любой процесс представляет собой сложный комплекс явлений, из которых одно или несколько определяют сущность процесса, а другие сопутствуют. В ряде случаев невозможно изучить каждое явление отдельно, а изучение одного явления не отвечает сути превращений, протекающих при комплексном рассмотрении вопроса, поэтому необходимо изучать процесс в целом.

Согласно первой теореме подобия данные, полученные при исследовании какого-нибудь явления, могут быть перенесены только на явления, подобные ему, т. е. на те, которые описываются одним и тем же уравнением.

Согласно второй теореме подобия данные, полученные из опытов, можно распространить на подобные явления только при обработке их в виде зависимости между критериями подобия.

По третьей теореме подобны те явления, моноваленты которых подобны.

Подобие условий однозначности должно включать:

- а) геометрическое подобие;
- б) тождественность формул превращения (реакций);
- в) подобие законов изменения физико-химических свойств в зависимости от параметров состояния;
- г) подобие полей переменных, определяющих процесс и физические контакты в начальный момент;
- д) подобие условий материального и энергетического обмена на границах системы.

Соблюдение всех перечисленных условий подобия в ряде случаев невозможно (например, условие соблюдения геометрического подобия в опытах по вытеснению нефти водой из породы).

Поэтому целесообразно идти по пути приближенного моделирования. Экспериментальный материал, полученный при помощи приближенного моделирования, обычно оказывается практически более точным, более отвечающим действительности, чем то, что может быть получено аналитическим путем.

Принципы приближенного моделирования процессов можно коротко сформулировать следующим образом.

Интересующий нас эффект действительного процесса преимущественно зависит только от некоторых явлений сложного комплекса. Поэтому реальные процессы в ряде случаев можно приблизенно рассматривать как некоторые предельные случаи, эффект которых зависит только от некоторых частных явлений.

Всякий физико-химический процесс принимается как изменение состояния. Это изменение может быть обусловлено разными причинами, сочетающимися в виде закономерной последовательной связи.

В общем случае нестационарного процесса отдельные последовательные стадии будут разграничены факторами времени и пространства. В случае стационарного процесса отдельные стадии развиваются последовательно во времени.

Различная степень нестатичности элементарных явлений связана с различной способностью (скорость) восстанавливать нарушенное равновесие. Поэтому при оценке степени нестатичности элементарного явления используется скорость восстановления равновесия. Тогда квазистатические процессы следует определить как наиболее быстрые процессы, а нестатические — как медленные. Степень нестатичности при этом будет тем больше, чем меньше скорость восстановления равновесия. Так как квазистатические процессы эквариантны, то решающими стадиями сложного процесса будут нестатические стадии. Задача приближенного моделирования и заключается в выявлении наиболее медленных стадий, контролирующих процесс с последующим моделированием их в эксперименте согласно теории подобия.

Трудности полного соблюдения условий подобия при постановке экспериментов по вытеснению нефти из пористой среды являются непреодолимыми. Так, исходя из общих положений теории подобия, необходимо наряду с другими выполнение и таких условий:

$$\left[\frac{L^2}{k} \right]_{\text{мод}} = \left[\frac{L^2}{k} \right]_{\text{нат}} ; \quad (98)$$

$$\left[\frac{\sigma}{k (\text{grad } p)} \right]_{\text{мод}} = \left[\frac{\sigma}{k (\text{grad } p)} \right]_{\text{нат}} , \quad (99)$$

где L — линейные размеры; k — проницаемость; σ — межфазное напряжение на границе нефть—вода; p — давление.

При сохранении условия (98) длина модели может достигнуть значительных размеров, так как в процессе вытеснения несмешивающихся жидкостей образуется зона совместного течения

нефти и вытесняющего агента, которая может быть подразделена на переменную стабилизированную. Если длина образца будет меньше стабилизированной зоны, то судить о коэффициенте за безводный (безгазовый) период, с учетом переноса результата лабораторных исследований в естественные условия, невозможно.

Невозможность выполнения условия (99) очевидна, поэтому исследователи ведут приближенное моделирование.

Рассмотрению критериев подобия при моделировании процесса вытеснения нефти водой посвящено большое число отечественных и зарубежных работ [61, 196, 197, 203, 33, 206, 14, 26, 28, 127, 207].

Физико-химическую сторону процесса характеризуют два параметра: поверхностное натяжение на границах раздела нефть — вытесняющая вода, нефть — погребенная вода и краевой угол избирательного смачивания в системе нефть — вода — порода.

Очевидно, что этими двумя параметрами ни в какой мере не отображается физико-химическая сущность как процессов фильтрации воды и нефти, так и процесса вытеснения нефти водой.

Согласно исследованиям (см. главу II) введение в нефть растворителей (керосина, в небольших количествах петролейного эфира) приводит к увеличению величины адсорбции асфальтенов.

Очевидно, адсорбция породой различного количества асфальтенов приводит не только к различной степени гидрофобности породы, но и к различным свойствам граничного слоя нефти. Следовательно, будет меняться в определенной степени и характер вытеснения. Поэтому следует остановиться на исследованиях Н. Н. Таирова и М. М. Кусакова [175], которые показали, что при изменении давления в системе углеводородная жидкость — вода — кварц, создаваемого метаном, меняется краевой угол смачивания кварца углеводородной жидкостью.

Исходя из изложенного, путь моделирования, проводимый в отрыве от физико-химических свойств реальных пластовых жидкостей, не может быть приемлем. Следовательно, задача приближенного моделирования и заключается в выявлении наиболее медленных стадий, контролирующих процесс последующим моделированием их в эксперименте согласно теории подобия. Такими процессами являются физико-химические, сопровождающие фильтрацию нефти в породе и ее вытеснение водой. Это адсорбционные и десорбционные процессы активных компонентов нефти на границе с твердой и водной фазами, следствием которых является гидрофобизация или гидрофилизация породы и изменение свойств граничных слоев, что существенно повлияет на весь процесс вытеснения.

Процессы капиллярного вытеснения воды и нефти в пластовых условиях протекают примерно в 1,5—2 раза быстрее, чем в атмосферных — с моделями нефтей. Этот вывод согласуется с результатами работ по адсорбции асфальтенов. Ибо повышенная адсорбция асфальтенов из нефтекеросиновых растворов должна привести к дополнительной гидрофобизации породы, а следовательно, и замедлению процесса капиллярного вытеснения.

Следовательно, при проведении опыты с моделями нефти существенно изменяются некоторые физико-химические процессы фильтрации и вытеснения нефти изменяется стадия, контролирующая сложный процесс. Значит, использование модели нефти приводит к нарушению основного положения приближенного моделирования.

Таким образом, для получения наиболее достоверных результатов следует использовать только пластовую и в крайнем случае дегазированную без контакта с воздухом нефть. Изменение вязкости и плотности нефти при ее дегазации может быть всегда учтено экспериментатором, так как влияние этих факторов на процесс вытеснения изучен достаточно глубоко.

Итак, не отвергая критериев моделирования, предложенных вышеуказанными исследователями, мы считаем все же необходимым остановиться на некоторых вопросах условий постановки опытов по вытеснению нефти водой с учетом физико-химических факторов.

Выбор скоростей в экспериментах по вытеснению нефти водой

Одним из основных факторов при проведении опытов по вытеснению нефти водой является выбор скорости вытеснения. Учитывая, что по этому вопросу существуют противоречивые мнения, был проведен анализ работ по вытеснению нефти и ее моделей водой из гидрофильтральных и гидрофобных пород.

Так, И. Г. Пермяков [142] на основе анализа промысловых данных показал, что для Туймазинского нефтяного месторождения, разработанного с поддержанием пластового давления, скорости продвижения водонефтяного контакта колеблются от 10 до 100 м/год. Аналогичные данные получены и И. Х. Сабировым [162] при анализе разработки Серафимовского нефтяного месторождения.

В подтверждение положений, развиваемых в [142], И. Г. Пермяков и Н. С. Гудок [143] провели опыты на естественных образцах нефти, погребенной и вытесняющей воде Туймазинского месторождения. Как видно из рис. 103, в котором приведены результаты опытов, существует область, где нефтеотдача не зависит от скорости.

Исследователями [8, 10, 36] также было отмечено влияние скорости продвижения водонефтяного контакта на нефтеотдачу. Указанные исследователи проводили опыты на несцементированных и сцементированных породах различной длины и проницаемости и разными углеводородными жидкостями.

Наряду с перечисленными работами отечественных исследователей известны работы американских ученых, которые придерживаются противоположной точки зрения. Так, Дж. Джордан, В. М. Мак-Карделл и К. Р. Хаккот [205], определяя критерии подобия, становятся на позиции того, что нефтеотдача не зави-

сит от скорости, если пористая среда содержит погребенную воду.

Авторы [206] указывают, что когда в порах имеется погребенная вода, то в течение всего процесса завоевания существуют условия, близкие к равновесию смачивания.

Авторы работ [203, 206] считают, что если в пласте содержится погребенная вода, то пласт должен быть гидрофильным. Этим они отрицают возможность разрыва водяной пленки нефтью и гидрофобизации ею породы.

Далее авторы [205], ссылаясь на опыты, проведенные в лабораториях фирмы «Хамбл», строят экспериментальную кривую, из которой следует, что нефтеотдача не зависит от скорости.

В результате они провели эксперименты, при которых проницаемость модели превышала проницаемость реального пласта в 100—200 раз, а вязкость вытесняющей воды достигала 8,5 сП.

Но, во-первых, эти опыты были проведены с керосинометановой смесью, т. е. вытесняемая жидкость была неполярной и тем самым не могла гидрофобизовать пористую среду; во-вторых, вытеснение проводили при скоростях 0,3—41 м/сут. Такие скорости в пластовых условиях безусловно невозможны.

Исследованиями М. М. Кусакова и Л. И. Мекеницкой [85], Г. А. Бабаляна, В. Л. Комарова и Р. Б. Морозова [11], Ф. Х. Хатмулина [192], посвященными изучению условий существования погребенной воды в виде смачивающих породу пленок (тонких слоев) показано, что погребенная вода не может в виде сплошной пленки покрывать поверхность всех зерен, слагающих нефтяной коллектор, и что в определенных условиях нефти обладают способностью разрывать эти пленки.

Опыты, проведенные Л. Н. Орловым [140] со свежими кернами непосредственно в промысловых условиях, показали капельное распределение погребенной воды в зонах контакта зерен. И, наконец, обратимся еще раз к исследованиям, результаты которых указывают на то, что в основном поверхность зерен коллектора гидрофобна.

В принципе погребенная вода может образовывать сплошные пленки в некоторых участках малой проницаемости, а в участках высокой проницаемости она собирается в основном в зонах контакта зерен. В пласте образуются гидрофильные и гидрофобные

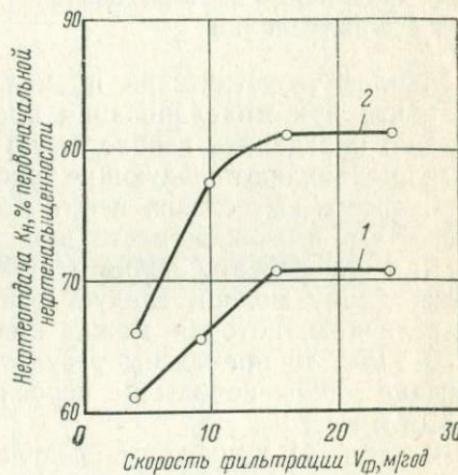


Рис. 103. Влияние скорости вытеснения на коэффициент полного вытеснения туймазинской нефти водой из образцов продуктивных пород по данным [137] при k_b , мд.

1 — 260; 2 — 1600

зоны. Величина этих зон, их чередуемость, частота зависят от многих факторов: вида цементации, физико-химических свойств нефти и воды, содержащихся в коллекторе, количества погребенной воды и др.

Таким образом, концепция авторов [203, 206] о сплошной водной пленке, покрывающей зерна коллектора, является несостойтельной, а следовательно, и неправомочен их вывод об отсутствии влияния скорости вытеснения на нефтеотдачу.

Исходя из изложенного, следует считать, что в опытах по вытеснению нефти водой следует устанавливать скорости вытеснения, соответствующие пластовым скоростям продвижения водо-нефтяного контакта.

Выбор длины модели пласта при определении коэффициента полного вытеснения

Анализ теоретических и экспериментальных работ показывает, что при моделировании процесса вытеснения весьма существенно определить необходимую длину модели. При этом к модели предъявляют следующие требования.

Скорость вытеснения нефти должна соответствовать реальным скоростям, имеющим место при разработке нефтяных пластов.

При определении полного и безводного коэффициентов вытеснения длину модели следует выбирать больше той критической ее величины, которая может повлиять на точность результатов.

В табл. 40 приведены результаты экспериментов определения влияния длины породы на керосиноотдачу при скорости вытеснения 10 м/мес.

В табл. 41 приведены результаты опытов по определению влияния длины породы на нефтеотдачу (нефть скв. 248, Арланского месторождения при скорости вытеснения 10 м/мес).

Анализ этих таблиц показывает, что при вытеснении осветительного керосина из пористой среды длиной около 50 см влияние краевого эффекта практически сводится к нулю уже при довольно низких значениях проницаемостей. В случае вытеснения нефти такой оптимальной длиной можно принять длину равную 100 см. Однако эта длина не может считаться оптимальной для нефтей всех типов, так как в зависимости от концентрации активных компонентов в нефти гидрофобизация породы, из-за адсорбции активных компонентов, может быть различной. Следовательно, и величина краевого эффекта [103] для различных пород и нефтей может оказаться разной. Кроме того, на оптимальную длину, видимо, окажет влияние и скорость вытеснения. Следует отметить, что эксперименты с туймазинской (девонской) нефтью дали результаты, аналогичные приведенным в табл. 41.

Следовательно, при вытеснении восточных нефтей из пород, сложенных кварцем, длина породы в 100 см может быть принята за оптимальную.

Однако если исследователя интересует только конечная величина коэффициента полного вытеснения, то в этом случае можно использовать короткие образцы (3—5 см) при соблюдении мер, исключающих краевой эффект.

Таблица 40

Результаты опытов

Длина образца, см	Пористость, %	Керосинопроницаемость, Д	Керосиноотдача, % объема пустот	Длина образца, см	Пористость, %	Керосинопроницаемость, Д	Керосиноотдача, % объема пустот
2	32,3	30,5	54,9	5	27,8	0,44	67,4
5	33,1	31,2	72,1	10	27,4	0,46	78,0
10	31,1	30,8	92,6	20	28,0	0,43	82,9
20	31,8	31,0	96,0	30	27,9	0,45	92,1
30	30,4	30,9	95,3	50	28,1	0,47	95,0
50	32,2	31,4	97,1	80	27,9	0,46	96,8
100	31,5	31,6	95,8	100	28,0	0,47	96,5
2	27,0	0,45	42,8				

Таблица 41

Влияние длины породы на коэффициент полного вытеснения нефти

Длина образца, см	Пористость, %	Недропроницаемость, Д	Нефтеотдача, % объема пустот	Длина образца, см	Пористость, %	Недропроницаемость, Д	Нефтеотдача, % объема пустот
2	39,9	32,0	25,1	5	28,5	0,39	24,7
5	30,4	29,9	36,8	10	28,2	0,41	29,9
10	30,8	31,0	44,1	20	27,9	0,41	34,0
20	32,4	30,1	52,7	40	28,0	0,40	37,8
40	31,2	30,9	59,8	60	28,4	0,41	40,0
60	30,9	31,4	62,9	80	28,6	0,39	42,0
80	32,0	29,8	65,8	100	28,0	0,39	45,7
100	32,6	31,9	65,2	120	27,8	0,41	45,1
120	32,5	32,8	65,4	160	28,8	0,40	45,8
2	28,1	0,40	18,1				

Выбор длины модели при определении коэффициента безводного вытеснения

Анализ табл. 40 и 41 показывает, что коэффициент полного вытеснения может существенно зависеть от длины модели грунта при малых ее значениях (2—30 см) и перестает зависеть от длины при больших ее значениях (80—120 см).

Так, при прочих равных условиях (проницаемость грунта 0,40 Д, скорость вытеснения 10 м/мес, вытесняющая жидкость —

пресная вода) коэффициент полного вытеснения для керосина стабилизируется при длине грунта более 50 см, а для арланской нефти — более 100 см. Стабильность же коэффициента безводного вытеснения наблюдается при значительно больших длинах грунта.

Вероятно, на коэффициент безводного вытеснения существенное влияние оказывают процессы, происходящие в стабилизированной зоне. Поэтому одним из требований к экспериментам, приближенно моделирующим естественные условия, является выбор модели такой длины, которая была бы больше длины стабилизированной зоны. Размер же стабилизированной зоны в конкретных условиях можно установить только экспериментально. Для этого были проведены следующие эксперименты.

Методика проведения опытов заключается в следующем. Собранный из секций кернодержатель длиной 7,0 м (трубки — секции из органического стекла, скрепляемые соединительными муфтами из дюраля, длина секции — 200, диаметр — 200 мм) устанавливали вертикально и в него засыпали разовую порцию песка. Использовали кварцевый песок Байгузинского карьера, его промывали горячей водой, обрабатывали 10%-ной соляной кислотой для удаления окиси железа и отмывали горячей водой до полного отсутствия Cl^- . После высушивания песок мололи в шаровой мельнице и отмывали от пылевидной фракции с таким расчетом, чтобы удалить фракцию меньше 10—15 мкм. Помол производили так, чтобы средняя проницаемость подготовленного песка составляла почти 1,0 Д при пористости около 30% и почти 2,2 Д при пористости около 34%.

После засыпки на песок накладывали металлический цилиндр, входящий в кернодержатель (для предотвращения распределения зерен песка по фракциям в верхней части), и в течение длительного времени простукивали его резиновым молотком. По мере оседания песка освобождающиеся секции кернодержателя снимали. После того как усадка песка прекращалась, верхнюю секцию, упакованную песком, свинчивали.

В каждом случае строго учитывали объем кернодержателя, занимаемый песком и массу песка. На основе этих данных рассчитывали объем пор и пористость.

Вытеснение нефти подрусловой водой реки Камы происходило при постоянной объемной скорости, соответствующей линейной скорости вытеснения 10 м/мес. Постоянную скорость создавали датчиком постоянного расхода.

Кернодержатель помещали в ванну — термостат, в которой в течение опыта поддерживали постоянную температуру 24°С (пластовая температура Арланского месторождения). На выходе из кернодержателя для создания жесткого режима фильтрации создавали противодавление в 2 кгс/см².

Количество вытесненной нефти (Арланское месторождение, скв. 248) тщательно измеряли.

Для выявления динамики развития стабилизированной зоны и ее величины, вытеснение в различных опытах прекращали на

разных стадиях. После прекращения вытеснения вентиль на входе в кернодержатель перекрывали и давление на выходе сбрасывали.

После прекращения выделения нефти из породы кернодержатель разбирали на секции, грунт извлекали и определяли его водонасыщенность.

Таким образом, предстояло провести около 400 определений водонасыщенности (с учетом, что грунт из каждой секции делили на две части). Определение водонасыщенности общепринятой методикой (в аппаратах Закса) такого большого количества проб очень трудоемко, поэтому была использована ранее разработанная нами методика [117].

Следует учесть, что в проведенных (рис. 104) опытах длину грунта с проницаемостью 1,0 Д, охваченного водой, измеряли с определенной погрешностью, ибо наличие воды в грунте, извлеченном из секции, по выбранной методике относилось ко всей секции (длина секции 20 см), что, естественно, переносилось и на объем пор, из которых вытеснена нефть. Очевидно, что с увеличением объема пор, охватываемых водой, эта погрешность уменьшилась, так как абсолютная погрешность определения длины породы, охваченной водой, зависит от длины секции.

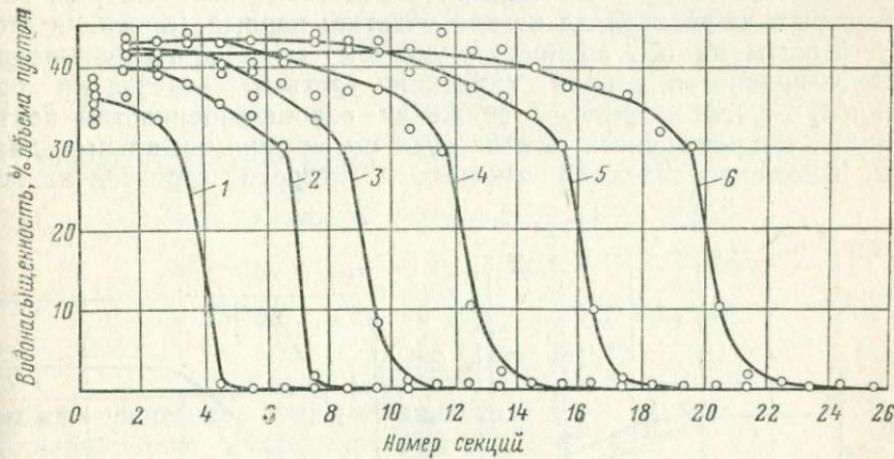


Рис. 104. Динамика развития стабилизированной зоны при вытеснении нефти водой из грунта проницаемостью 1Д (кривые 1—6 — номера опытов)

Так, если в опыте № 3 (см. рис. 104) считали, что водой охвачен грунт 13 секций, то относительная погрешность составила 8%; в опыте № 4 охвачено 16 секций, погрешность была равна около 6%, а уже в опыте № 6 при охвате водой 26 секций, относительная погрешность уменьшилась почти до 4%. Учитывая изложенное, в последующих рассуждениях, которые связаны с графическими примерами, будем оперировать результатами опытов № 5 и № 6. Следует учесть, что все эти рассуждения правомочны и для опытов № 3 и № 4, так как начиная с опыта № 3 величина

коэффициента безводного вытеснения практически остается неизменной.

Анализ полученных кривых показывает, что процесс формирования и развития водонефтенасыщенной зоны для первой серии опытов (см. рис. 104) можно изобразить серией ломаных (рис. 105). Каждая из ломаных линий состоит из четырех отрезков. Первый отрезок (опыт № 5 — aa_1 и опыт № 6 — aa_2) параллелен оси абсцисс, и его ордината отвечает величине коэффициента полного вытеснения¹. Абсциссы его точек отвечают плоскостям перпендикулярных сечений грунта по его длине, в которых практически существует только движение воды, а нефть — неподвижна. Сумма проекций на ось абсцисс трех отрезков (опыт № 5 — a, b_1, c ; опыт № 6 — a_2, b_2, c_2) характеризует зоны совместного движения воды и нефти, т. е. промежуточные зоны. Сопоставленные результаты опытов позволяют считать, что с определенной длины сумма проекций на ось абсцисс второго и третьего отрезков стабилизируется. Таким образом, величина стабилизированной зоны измеряется длиной проекций второго и третьего отрезков на ось абсцисс, т. е. для опыта № 5 отрезком $a'_1 b'_1$; для опыта № 6 — $a'_2 c'_2$. Стабилизированная зона, как это следует из данных, представленных на рис. 104, может быть подразделена на два участка: первый (проекция второго отрезка на ось абсцисс) — участок медленного снижения водонасыщенности, второй (проекция третьего отрезка на ось абсцисс) — участок резкого снижения водонасыщенности — почти до нуля. В проведенных опытах судя по экспериментальным данным, отношение проекций третьего и второго отрезков на ось

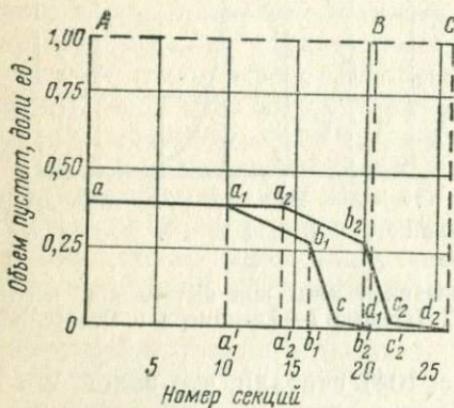
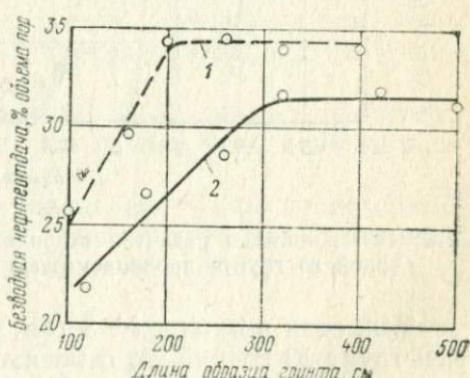


Рис. 105. Схема формирования и развития водонасыщенной зоны для опытов № 5 и № 6

Рис. 106. Зависимость коэффициента безводного вытеснения нефти водой от длины грунта при проницаемости грунта, Д.
1 — около 2,2; 2 — около 1

¹ Допустим, что коэффициент полного вытеснения во всех опытах постоянный.



абсцисс при стабилизации процесса является величиной постоянной и равной 1 : 3. Интересно отметить, что ординаты точек b_1 и b_2 (точек пересечения второго отрезка с третьим) почти неизменны и приблизительно равны величине коэффициента безводного вытеснения.

Как показывает анализ рис. 105, после стабилизации процесса по мере вторжения в грунт вытесняющего агента растут первый и четвертый отрезки. Очевидно, при стабилизации процесса вытеснения, т. е. начиная с момента постоянства коэффициента безводного вытеснения, динамика роста этих отрезков должна быть взаимосвязана.

Графически коэффициент безводного вытеснения определяется отношением двух площадей: s — ограниченной ломаной, которая отражает распределение водонасыщенности по длине грунта, и осьми координат (площадь фигуры $aa_1b_1c_1d_1a'$ в опыте № 5 и s' — площадь фигуры $aa_2b_2c_2d_2a'$ в опыте № 6); S — площади, отвечающей объему пор грунта в той его части, куда проникла вода (ABd_1a' — опыт № 5 и ACd_2a' — опыт № 6). Тогда коэффициент безводного вытеснения можно выразить:

для опыта № 5

$$\eta_5 = \frac{s}{S}; \quad (100)$$

для опыта № 6

$$\eta_6 = \frac{s'}{S}. \quad (101)$$

Из рис. 105 следует, что

$$\begin{aligned} s &= \text{пл. } aa_1a'_1a' + \text{пл. } a_1b_1c'_1a'_1 + \text{пл. } c_1d_1c'_1; \\ s' &= \text{пл. } aa_2a'_2a' + \text{пл. } a_2b_2c_2c'_2a'_2 + \text{пл. } c_2d_2c'_2; \\ \text{пл. } aa_2a'_2a' &= \text{пл. } aa_1a'_1a' = \text{пл. } a_1a_2a'_2a' \\ \text{пл. } c_1d_1c'_1 \text{ и пл. } c_2d_2c'_2 & \end{aligned} \quad (102)$$

можно пренебречь ввиду их малости.

Следовательно, можно записать

$$s' = s + \text{пл. } aa_2a'_2a'. \quad (103)$$

Таким образом, динамика роста числителя дроби (101) определяется динамикой роста первого отрезка. Динамика роста знаменателя (см. рис. 105) практически определяется динамикой роста четвертого отрезка, ибо рост четвертого отрезка приводит к возрастанию объема пор по длине, в которые проникла вытесняющая вода.

Если процесс стабилизировался, то коэффициент безводного вытеснения перестает зависеть от длины грунта при прочих равных условиях, что и имело место в описываемых опытах, начиная с опыта № 3. Таким образом, динамика роста первого и четвертого отрезков должна находиться в определенном соотношении.

нии. А так как для получения неизменного частного при возрастании делимого и делителя необходимо, чтобы делитель возрастал на большую величину, чем делимое, то с возрастанием длины грунта рост четвертого отрезка будет опережать рост первого отрезка.

Полученные результаты позволяют внести принципиальную правку в методику проведения опытов в случае вытеснения несмешивающихся жидкостей, особенно если проводят опыты по сопоставлению нефтьвытесняющих свойств вод различного типа. По данным опытов можно построить зависимость — коэффициент безводного вытеснения как функция длины (рис. 106). Из полученных зависимостей следует, что с позиций соблюдения условий приближенного моделирования правомочны результаты опытов, проведенных на длине грунта ~ 3 м, для проницаемости 1 Д и 2 м для грунта проницаемостью 2,2 Д. Полученные результаты, очевидно, справедливы для использованной в опытах нефти и заданной скорости вытеснения. При постановке опытов с нефтью, содержащей большое количество асфальтенов, можно утверждать, что оптимальной окажется большая длина. Таким образом, при сопоставлении нефтьвытесняющих свойств различных агентов (в случае вытеснения несмешивающихся жидкостей) необходимо для каждого конкретного случая установить оптимальную величину длины грунта.

Влияние адсорбционных эффектов на показатели вытеснения нефти водой

Для выявления влияния адсорбции асфальтенов на показатели вытеснения нефти водой были проведены две серии опытов.

В опытах первой серии использовали кернодержатели длиной 100 см и определяли конечную нефтеотдачу. В этих опытах использовали грунт проницаемостью около 1 Д.

В опытах второй серии были кернодержатели длиной 200 см и определяли показатели вытеснения (безводная отдача, полная отдача, обводненность струи). В этих опытах грунт имел проницаемость около 3,3 Д.

В обеих сериях вытесняли нефть скв. 248 Арланского месторождения. В опытах первой серии, проведенных в атмосферных условиях, к дегазированной нефти ничего не добавляли. Вытеснение вели до 100%-ного обводнения струи, а в этих условиях, как известно, вязкость нефти на конечную нефтеотдачу влияния не оказывает [17]. В опытах второй серии, проведенных в атмосферных условиях, к дегазированной нефти добавляли петролейный эфир для получения нефти изовискозной пластовой, во избежание искажения картины из-за различия вязкостей.

В обеих сериях использовали кернодержатели с пневмогидрообжимом. Опыты с пластовой нефтью проводили при общем давлении 100 кгс/см². Опыты с дегазированной нефтью — при общем

Таблица 42

Результаты опытов по определению полного коэффициента вытеснения нефти водой

Номер опыта	Нефть	Проницаемость грунта по керосину, Д	Скорость вытеснения, м/мес	Коэффициент полного вытеснения, % объема пор	Количество профильтрованной воды, % объема пор
1	Пластовая	0,95	10,8	48,2	5,5
2		1,15	12,1	46,4	4,9
3	Дегазированная	1,04	9,6	39,8	8,8
4		1,09	11,0	38,2	9,6

Таблица 43

Результаты опытов по определению показателей вытеснения нефти водой

Номер опыта	Нефть	Проницаемость по керосину, Д	Действительная скорость фильтрации, м/мес	Коэффициент вытеснения, % объема пор		Содержание воды в струе к моменту прекращения опыта, %	Количество профильтрованной воды к моменту прекращения опыта, % объема пор
				бездонный	полный		
1	Пластовая	3,01	15,0	28,6	46,4	96	2,85
2	Дегазированная + + петролейный эфир	3,25	13,6	19,9	40,4	98	4,62
3	То же	3,19	14,2	21,2	38,6	96	4,95

давлении 5—10 кгс/см², при скорости вытеснения 13—15 м/мес (табл. 42).

Анализ результатов показывает, что для дегазированной нефти коэффициент полного вытеснения меньше, чем для пластовой нефти, в среднем на 8%, а расход воды больше в 1,8 раза.

Результаты второй серии опытов приведены в табл. 43.

Как видно из табл. 42 и 43, рис. 107, вытеснение пластовой нефти, дегазированной или модели нефти протекает различно. Коэффициент полного вытеснения пластовой нефти больше, чем дегазированной (модели нефти). Весь процесс вытеснения модели нефти более растянут, чем пластовой нефти. Фактически, повторилась картина, наблюдавшаяся в опытах, изложенных в начале главы, при капиллярном замещении воды нефтью и нефти водой. Причиной в различии полученных результатов в опытах с пластовой и дегазированной нефтью или моделью нефти безусловно являются адсорбционные процессы. Как следует из данных (см. главу II), наименьшая величина адсорбции асфальтенов при прочих равных условиях — из пластовой нефти. Она возрастает

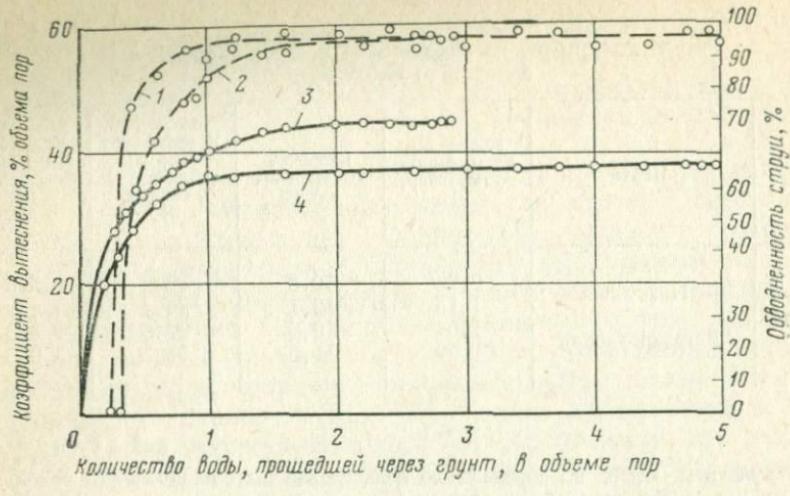


Рис. 107. Динамика вытеснения и обводненности струи в зависимости от количества воды, прошедшей через грунт (см. табл. 42, 43)

1—4 — номера опытов*

при дегазации нефти и становится еще большей при вводе в дегазированную нефть петролейного эфира. Адсорбция асфальтенов породой приводит к гидрофобизации породы, что, естественно, ухудшает условия вытеснения нефти водой из пористой среды. Как видно из полученных результатов, это влияет на безводную нефтеотдачу в большей мере, чем на полную.

Обратимся к рассмотрению динамики вытеснения пластовой нефти и ее модели. Так, безводная нефтеотдача для пластовой нефти на 8 % больше, чем модели. Хорошее совпадение параллельных опытов с моделью нефти указывает на достаточность полученных результатов.

К моменту закачки в пласт 0,5 объема пор воды нефтеотдача для пластовой нефти составила 32 %, а для модели нефти 28,3 %. При закачке 1,0 объема пор воды нефтеотдача для пластовой нефти достигла 40 %, а для модели нефти 36,4 %. При закачке двух объемов пор воды нефтеотдача для пластовой нефти достигает конечного значения 46,4 %, а для модели нефти — 36,6 %. Для доотмыва последних 2 % необходима прокачка еще 3 объемов порового пространства воды. Эти данные показывают, что вытеснение пластовой нефти протекает в значительно лучших условиях, чем ее модели.

Влияние содержания в нефти порфиринов на коэффициент полного вытеснения

Проведенные исследования позволяют однозначно утверждать, что на весь процесс вытеснения нефти из пористой среды существенное влияние оказывает адсорбция на границах раздела

нефть — породообразующие минералы. При этом наблюдается определенная зависимость между содержанием в нефти асфальто-смолистых компонентов и полнотой ее вытеснения из пористой среды. Однако, как уже неоднократно подчеркивалось, в основном поверхностная активность нефти зависит от металлопорфириновых комплексов, а асфальтены играют роль стабилизаторов при образовании гранично-связанных малоподвижных объемов нефти. Поэтому представляло интерес провести исследования, позволяющие оценить роль металлопорфириновых комплексов при вытеснении нефти из пористой среды.

Для изучения влияния асфальтенов и порфиринов нефти на вытеснение ее из пористой среды были использованы дегазированная, стабилизированная нефть скв. 2546 Арланского месторождения, та же нефть, лишенная асфальтенов, и так называемая «нефть без порфиринов», для получения которой нефть деасфальтировали, из осажденных асфальтенов извлекали порфирины, асфальтены растворяли в бензоле и раствор смешивали с нефтью. Затем нефть стабилизировали, как и исходную, при температуре выше температуры кипения бензола.

Характеристика исходной нефти и ее моделей приведена в табл. 44.

Таблица 44
Характеристика нефти скв. 2546 и ее моделей

Нефть	Плотность, г/см ³	Вязкость, сПз	Содержание асфальтенов, %	Содержание МПК, мг/100 г	σ на границе с водой, эрг/см ²
Исходная	0,912	30,65	5,8	53,7	19,7
Без порфиринов	0,912	29,19	5,8	37,8	20,1
Деасфальтированная	0,890	4,87	0,0	36,6	21,0

Для вытеснения во всех случаях использовали подрусловую воду реки Белой.

Модельные образцы представляют собой искусственные керны с жесткой структурой порового пространства, однородные по пористости и проницаемости, с гидрофильной поверхностью, близкие по своему минералогическому составу к естественным песчаникам. Связывающим материалом служила каолиновая глина, которая стабильна к набуханию в воде [100, 179]. Химический состав образцов, используемых в опыте, приведен ниже.

Компоненты . . .	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O; Na ₂ O; MgO
Содержание, % . .	66,31	23,84	0,32	0,34	9,19

В каждом опыте использовали 12 образцов длиной 5 и диаметром 4 см каждый. Предварительно определяли проницаемость каждого образца по керосину и открытую пористость. Остаточ-

ную воду не моделировали. Для опыта подбирали образцы близкой проницаемости. Перед опытом образцы насыщали под вакуумом керосином и затем упаковывали в кернодержатель со все-сторонним обжимом по убыванию их проницаемости в направлении фильтрации. Два последних образца выбирали несколько меньшей проницаемости для снятия концевого эффекта за счет капиллярных сил и в расчет коэффициента вытеснения не включали.

В процессе вытеснения замеряли суммарное количество вытесненной нефти. По окончании вытеснения кернодержатель разбирали, образцы помещали в аппараты Закса и для каждого образца определяли водонефтенасыщенность экстракцией ксилолом (или толуолом).

Параметры образцов, использованных при вытеснении нефтью, представлены в табл. 45.

Таблица 45

Характеристика образцов, использованных при вытеснении нефтью водой

Исходная нефть		«Нефть без порфиринов»		Деасфальтированная нефть	
проницае- мость по керосину, мД	пористость, %	проницае- мость по керосину, мД	пористость, %	проницае- мость по керосину, мД	пористость, %
101,3	33,4	196,9	31,1	170,1	33,4
98,5	27,1	194,7	28,8	134,0	33,1
96,5	29,1	178,6	28,2	132,9	34,8
91,2	29,3	174,5	29,6	132,8	28,1
91,2	31,6	161,0	30,9	127,4	40,9
77,7	29,6	154,3	30,1	123,9	35,4
89,8	28,5	143,6	33,2	118,2	29,2
89,1	30,3	134,9	28,0	110,1	29,2
86,3	27,9	129,9	28,1	106,0	34,1
80,1	29,1	125,5	30,8	104,4	28,6
77,8	35,8	118,2	29,2	69,3	32,1
24,2	30,9	106,9	34,1	57,7	28,0

В каждом опыте использовали образцы с близкими по значению пористостью и проницаемостью. Небольшая разница проницаемостей от опыта к опыту (табл. 45), учитывая зависимость общей нефтеотдачи образцов песчаников угленосной свиты Арланского месторождения от их проницаемости, полученную В. М. Березиным [18], может быть причиной наблюдавшейся разницы в коэффициентах вытеснения (табл. 46).

Поэтому единственной причиной этого может быть различие физико-химических свойств нефтей. Вязкости исходной нефти и «нефти без порфиринов» одинаковы, содержание асфальтенов одинаково, различно лишь содержание порфиринов 53,7 в исходной нефти и 37,6 мг/100 г в «нефти без порфиринов», что и является причиной увеличения коэффициента нефтеотдачи на 22,4%.

**Результаты вытеснения нефти и ее моделей водой из пористой среды
(скв. 2546)**

Нефть	Открытая пористость, %	Проницаемость, мД		Остаточная нефтенасыщенность, %	Коэффициент вытеснения, %
		по керосину	по нефти		
Исходная	30,0	43,7	8,8	55,3	51,8
Без порфиринов	29,6	65,9	27,7	34,0	67,1
Деасфальтированная	32,4	43,4	21,9	19,1	81,9

Деасфальтированная нефть (нефть без асфальтенов и связанных с ними порфиринов) имеет гораздо меньшую вязкость, чем нефть исходная и «без порфиринов», что, по-видимому, и повлияло на величину нефтеотдачи.

Необходимо отметить, что проницаемость керна по нефти зависит от вида фильтруемой нефти. Так, для исходной нефти она меньше абсолютной в 5 раз, для «нефти без порфиринов» — в 2,4 раза, для деасфальтированной — в 2 раза. Подобная зависимость проницаемости от вида нефти свидетельствует о влиянии поверхностно-активных веществ нефти на степень извлечения ее из пласта и о необходимости производить выбор вытесняющей жидкости с учетом этого влияния.

Изучение свойств адсорбирующихся на различных границах раздела компонентов нефти показало, что при равных гидродинамических условиях вытеснения нефти из пористой среды присутствие в первую очередь порфиринов и затем асфальтенов является фактором, обуславливающим низкие коэффициенты извлечения нефти из пласта. Изменение гидродинамических режимов в реальных условиях, безусловно, может дать увеличение нефтеотдачи за счет включения ранее не охваченных вытеснением участков пласта, однако и в этом случае за фронтом вытеснения останется значительное количество нефти,держанной адсорбционными силами на твердой поверхности.

Зависимость нефтеотдачи от направления вытеснения нефти из пласта

Многочисленными исследованиями [22, 32, 137, 141, 45] на различных месторождениях установлено закономерное изменение компонентного состава нефти по мощности и простирианию нефтяного пласта.

От скважины к кровле, от кровли к подошве растет коэффициент светопоглощения нефти, содержание в ней асфальтосмолистых компонентов, в том числе асфальтенов, вязкость и плотность.

При разработке залежи с поддержанием пластового давления в зависимости от того какой метод заводнения осуществляется; законтурный или центральный, будет иметь место вытеснение

более легкой нефти тяжелой или наоборот поступление в сводовые части пласта нефти с более высоким содержанием асфальтосмолистых веществ приводит к дополнительной адсорбции на поверхности поровых каналов этих веществ. Это, естественно, повлечет увеличение толщины граничных слоев нефти и, следовательно, к уменьшению коэффициента нефтеотдачи. Величина дополнительной адсорбции может зависеть от многих факторов, и в первую очередь от разницы содержания асфальтенов в свободной и приконтурной частях пласта; от разницы степени активности этих асфальтенов, т. е. от содержания в них металлопорфириновых комплексов, а также от темпов разработки залежи.

Так, при долголетнем наблюдении за коэффициентами светопоглощения добываемой нефти на Манчаровском месторождении (разработка ведется методом законтурного заводнения) установили увеличение $K_{\text{сп}}$ добываемой нефти на 60 единиц, а среднего содержания асфальтенов от 4 до 6% [65].

Иная картина наблюдалась нами [26] на Ашитской и Акташыбашевской площадях Арланского месторождения. Адсорбционные процессы шли столь интенсивно, что снижение коэффициентов светопоглощения добываемой нефти было устойчивым.

Очевидно, в случае центрального заводнения при перемещении менее активной нефти в зоны, содержащие более активную нефть, должна наблюдаться обратная картина, т. е. перемещение нефти приведет к десорбционным процессам: уменьшится толщина граничного слоя нефти и, следовательно, увеличится нефтеотдача.

В настоящее время это положение не учитывается при составлении проектов разработки. Обычно в лабораторных условиях определяют коэффициенты вытеснения и полученные результаты закладывают в расчеты коэффициентов нефтеотдачи. Зачастую для лабораторных опытов используют нефть без учета изменения ее свойств по простираннию, мощности пласта и тем более направления перемещения нефти в процессе разработки.

Между тем можно предполагать, что вытеснение нефти водой от периферии к своду происходит в наименее выгодных условиях:

1) легкая нефть замещается тяжелой, более вязкой, с большим содержанием асфальтосмолистых веществ;

2) в зонах с легкой нефтью при поступлении тяжелой нефти возрастет толщина граничного слоя;

3) вытеснение водой нефти с большей вязкостью приводит к уменьшению охвата пласта воздействием воды.

Все эти факторы не благоприятствуют получению высокого коэффициента нефтеотдачи.

При вытеснении нефти водой от свода к периферии условия оказываются более благоприятными:

1) из-за смешивающегося вытеснения нефть с большим содержанием асфальтенов и более вязкая замещается менее вязкой нефтью с меньшим содержанием асфальтенов;

2) этот процесс сопровождается десорбцией асфальтенов и, следовательно, уменьшением толщины граничного слоя;

3) при вытеснении менее вязкой нефти увеличивается охват пласта воздействием воды, должны быть выше безводная и полная нефтеотдача.

Для проверки этих предположений были проведены исследования коэффициентов вытеснения при различной последовательности замещения нефтей разного состава водой [112]. Исследования проводили с нефтями Манчаровского месторождения из скв. 5, расположенной в своде залежи, и скв. 71, расположенной в зоне ВНК.

Физико-химические свойства этих нефтей в поверхностных условиях показаны ниже.

	5 (свод)	71 (зона ВНК)
Номер скважины		
Коэффициент светопоглощения . .	230,0	490,0
Коэффициент светопреломления . .	1,5188	1,5243
Плотность дегазированной нефти, г/см ³	0,845	0,900
Вязкость дегазированной нефти, сП	20,6	49,2
Содержание асфальтенов, % . . .	2,0	8,0

Чтобы исключить влияние парафина, нефть предварительно подвергали термообработке, и первые опыты проводили при повышенной, по сравнению с пластовой, температуре 35° С. Сравнение результатов опытов, проводившихся при температуре 35° С и при пластовой температуре 22° С, показало, что отложений парафина из нефти в образце не происходит. Последующие опыты проводили при температуре, соответствующей пластовой.

При температуре 35° С вязкость высокосмолистой нефти из скв. 71 равна 17,4 сП, а малосмолистой нефти скв. 5 — 12,1 сП. Для приближенных расчетов пользовались средней вязкостью, равной 15 сП.

При вытеснении использовали дистиллированную воду с вязкостью 0,723 сП при температуре 35° С, среднее значение отношения вязостей составляло 0,048. Межфазное натяжение этих нефтей на границе с дистиллированной водой для нефти скв. 5 равно 30,6, для нефти скв. 71 — 32,1 эрг/см².

В расчетах была принята средняя величина межфазного натяжения, равная 31,0 дин/см.

Все опыты проводили без погребенной воды на установке УК.

Пористой средой служил кварцевый песок, упакованный в кернодержатель с пневмообжимом. Длина рабочей части (заполняемой песком) кернодержателя — 97,5 см, площадь сечения — 9,6 см².

Газопроницаемость во всех опытах определяли по азоту, пористость — по жидкости и воздуху [74].

После определения объема пор определяли проницаемость для керосино-бензольной смеси, а затем приступали к насыщению образца нефтью, при этом вытесняя нефть одного состава нефтью

другого; контроль за полнотой замещения вели по величине коэффициента светопоглощения.

После окончания процесса насыщения нефтью определяли проницаемость нефти того или иного состава, а затем вычисляли коэффициент вытеснения нефти водой при постоянной скорости фильтрации, равной 0,05 см/дин. Вытеснение нефти водой продолжали до прохождения в образце воды в количестве восьми объемов пор образца.

Эту методику определения коэффициента вытеснения применяли в шести опытах. В дальнейшем для исключения влияния на результаты опытов различия физических свойств моделей пористой среды было решено проводить опыты на одном и том же образце. После окончания каждого опыта необходимо полное удаление оставшейся в образце воды и остаточной нефти после вытеснения.

Удаление остаточной нефти проводили промывкой образца бензолом, а удаление воды — промывкой ацетоном.

За качеством промывки следили по величине коэффициента светопоглощения бензола на входе и выходе образца. При равенстве коэффициента светопоглощения бензола на входе и выходе образец вновь насыщали нефтью, которую замещали нефтью другого состава, а ее вытесняли водой.

Поскольку первые опыты показали отсутствие влияния парафина, опыты стали проводить при пластовой температуре 22°С. Но учитывая, что вязкость нефти скв. 71 при 22°С составляет 48,2 сП, а нефти скв. 5 — только 20,6 сП, было решено для установления влияния вязкости на коэффициент вытеснения обеспечить одинаковое значение факторов подвижности, т. е.

$$\frac{\mu}{\mu_5} = \frac{\mu}{\mu_{71}},$$

где μ — вязкость воды; μ_5 и μ_{71} — вязкость нефтей скв. 5 и 71 соответственно.

Для определения температуры, при которой соблюдалось бы это условие, были проведены соответствующие исследования и построена графическая зависимость отношений вязкостей воды и нефти скв. 5 и 71 от температуры (рис. 108). По рисунку находили температуру, при которой соотношение подвижностей выполнялось. Эта температура оказалась равной 38°С.

Таким образом, последние опыты № 7, 8, 9, 10 проводили с нефтью скв. 5 при температуре 22°С, а с нефтью скв. 71 — при температуре 38°С. По условиям и методике проведения исследований все опыты следует разбить на три серии. Условия проведения опытов и результаты показаны в табл. 47.

Первая серия включает опыты 1 и 2, которые проводили для установления величины коэффициента вытеснения отдельно для нефти скв. 5.

Эти опыты показали (см. табл. 47), что коэффициент полного вытеснения для нефти скв. 5 составил 0,75, а для нефти

Таблица 47

Результаты опытов по вытеснению нефти водой

Номер опыта	Давление перед образцом, кгс/см ²	Температура опыта, °C	Межфазное натяжение нефть — вода, эрг/см ²	Проницаемость, мД	Коэффициент пористости	Количество прошедшей воды в объемах порового пространства	Полный коэффициент вытеснения в долях единицы	Примечание
Первая серия								
1	4,97	17,0	—	30,0	—	—	—	Для газа
	5,00	17,0	—	18,0	0,36	—	—	Для керосино-бензола
	5,00	35,0	30,6	4,5	—	3,0	0,73	Вытесняется нефть скв. 5
2	5,99	19,0	—	112,0	—	—	—	По газу
	0,65	35,0	—	105,0	0,36	—	—	По керосину-бензолу
	5,00	35,0	32,1	70,0	—	7,0	0,57	Вытесняется нефть скв. 71
Вторая серия								
3	5,97	14,0	—	120,0	—	—	—	По газу
	0,72	35,0	—	98,0	0,38	—	—	По керосино-бензолу
	5,00	35,0	30,6	68,0	—	—	—	Для нефти скв. 5
	5,00	35,0	32,1	40,0	—	6,0	0,55	Вытесняется нефть скв. 71
4	6,04	21,0	—	124,0	—	—	—	По газу
	0,74	35,0	—	90,0	0,36	—	—	По керосино-бензолу
	5,00	35,0	30,6	73,0	—	—	—	Для нефти скв. 5
	5,00	35,0	32,1	70,0	—	8,0	0,60	Вытесняется нефть скв. 71
5	0,72	22,0	—	305,0	—	—	—	По газу
	5,98	22,0	—	178,0	0,33	—	—	По керосино-бензолу
	5,00	35,0	32,1	104,0	—	—	—	Для нефти скв. 71
	5,00	35,0	30,6	142,0	—	2,2	0,68	Вытесняется нефть скв. 5
6	5,99	20,0	—	97,0	—	—	—	По газу
	0,74	35,0	—	82,0	0,36	—	—	По керосино-бензолу
	5,00	35,0	32,1	70,0	—	—	—	Для нефти скв. 71
	5,00	35,0	30,6	76,6	—	8,2	0,61	Вытесняется нефть скв. 5
Третья серия								
7	5,98	19,0	—	460,0	—	—	—	По керосино-бензолу
	3,50	38,0	29,4	377,0	—	—	—	Для нефти скв. 71
	3,40	22,0	41,0	420,0	0,32	8,0	0,62	Вытесняется нефть скв. 5
8	3,40	22,0	41,0	420,0	—	—	—	Для нефти скв. 5
	5,60	38,0	29,4	370,0	0,32	8,0	0,50	Вытесняется нефть скв. 71
9	5,98	38,0	29,4	300,3	—	—	—	По керосино-бензолу
	2,30	22,0	41,0	265,0	—	—	—	Для нефти скв. 5
	5,00	38,0	29,4	250,0	0,34	8,0	0,56	Вытесняется нефть скв. 71
10	6,00	38,0	29,4	250,0	—	—	—	Для нефти скв. 71
	2,50	22,0	41,0	275,0	0,34	8,0	0,67	Вытесняется нефть скв. 71

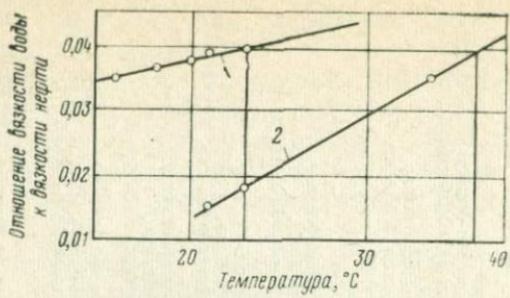


Рис. 108. Влияние температуры на отношение вязкости воды к вязкости нефти Манчаровской площади из скважин.

1—5; 2—71

скв. 71 — 0,57. При этом следует отметить, что модель пористой среды в пласте 1 с нефтью скв. 5 имела значительно меньшую проницаемость для нефти (4,5 мД), в то время как в опыте 1 с нефтью скв. 71 проницаемость для нефти составляла 70 мД.

Вторая серия включает опыты № 3, 4, 5, 6, которые проводили, чтобы установить коэффициент вытеснения для нефти скв. 5 и 71 после их взаимного замещения в пористой среде. При замещении нефти скв. 5 на нефть скв. 71 и вытеснении ее водой моделировали процесс, происходящий в пласте при существующей системе разработки, т. е. замещение более легкой, с меньшим содержанием асфальтосмолистых веществ, нефти сводовой части залежи на более тяжелую, с большим содержанием смол и асфальтенов, нефть периферийной части залежи, откуда она вытеснялась водой.

При замещении нефти скв. 71 нефтью скв. 5 и вытеснении ее водой моделировали процесс вытеснения нефти водой от свода залежи к периферии, т. е. замещение тяжелой вязкой нефти с большим содержанием асфальтосмолистых веществ на более легкую, менее вязкую и содержащую незначительное количество этих веществ нефть.

Опыты этой серии проводили на моделях пористой среды, имеющей проницаемость от 40 до 142 мД. Результаты этих опытов сведены также в табл. 47.

Третья серия опытов включает опыты № 7, 8, 9, 10.

Опыты № 7, 8 проведены на одной модели пористой среды, имеющей газопроницаемость 460 мД, а опыты № 9 и 10 — на модели с газопроницаемостью 300 мД.

Проведенные опыты трех серий позволяют сделать следующие выводы (см. табл. 47).

1. С увеличением содержания в нефти асфальтенов коэффициент вытеснения снижается, следовательно, нефтеотдача уменьшается.

2. Коэффициент вытеснения и нефтеотдача выше, если высокосмолистая нефть в пористой среде замещается нефтью с мень-

шим содержанием асфальтенов, а последняя вытесняется водой, и наоборот.

3. Коэффициент вытеснения и нефтеотдача ниже, если малосмолястая нефть в пористой среде замещается нефтью с большим содержанием асфальтенов, а последняя вытесняется водой.

4. При замещении в пористой среде нефти с малым содержанием асфальто смолястых веществ нефтью с высоким содержанием их проницаемость породы уменьшается, и наоборот.

5. При составлении проектов и технологических схем разработки месторождений с большой неоднородностью физико-химических свойств нефти закачку воды следует вести так, чтобы высокосмолястая нефть вытеснялась малосмолястой, а последняя вытеснялась водой. В этом случае нефтеотдача пласта будет выше.

Влияние граничного слоя нефти на полноту ее извлечения из пористой среды

Существование граничного слоя нефти на контакте с нефте-вмещающими породами неоспоримо. Причем толщина этого слоя зависит от физико-химических свойств нефти, градиента давления вытеснения, а также характеристики твердой фазы (радиуса поровых капилляров).

С этой целью были проведены исследования процесса вытеснения нефти водой в лабораторных условиях. Для опытов были выбраны нефти Манчаровского месторождения Яркеевской площади, для которых были изучены толщина и свойства аномальной нефтяной пленки — эффективного граничного слоя.

Опыты с линейными моделями пласта

Кернодержатель с насадкой длиной 90 см был упакован кварцевым песком фракции 0,12—0,15 мм. Эксперимент проводили с нефтями скважин 384 и 397 Яркеевской площади. Вытесняли нефть водопроводной водой.

Вытеснение нефти водой вели при постоянной скорости фильтрации $0,2 \text{ см}^3/\text{ч}$, близкой скорости фильтрации закачиваемой воды в реальном пласте.

Для лучшего насыщения образца нефтью предварительно профильтровывали 3—4 объема порового пространства керосином. Затем через образец профильтровывали керосино-бензольную смесь, а затем — нефть в количестве не менее 8—10 объемов порового пространства до получения одинаковой величины коэффициента светопоглощения нефти и содержащихся в ней асфальтенов на входе и выходе кернодержателя.

После насыщения образца нефтью и 72-часовой выдержки для завершения формирования граничного слоя проводили вытеснение нефти водой, которое вели до полного отсутствия нефти

в воде. Количество вытесняемой нефти определяли объемным способом в мерниках.

В результате проведенных экспериментов было определено, что полный коэффициент нефте вытеснения для нефти скв. 397 составляет 63,5%, для нефти скв. 384 — 62,0%.

Градиент давления вытеснения во время опытов составлял 0,24 ($\text{кгс}/\text{см}^2$)/м. Для этого градиента давления вытеснения на основании исследований была построена номограмма для определения толщины остаточной нефтяной пленки (см. главу IV).

Из номограммы следует, что толщина пленочной нефти при $\text{grad } p = 0,24$ ($\text{кгс}/\text{см}^2$)/м для исследованных нефтей составляет 0,44 мкм (нефть скв. 397) и 0,50 мкм (нефть скв. 384).

Таблица 48

Результаты определения количества остаточной нефти при вытеснении ее водой

Номер скважины	Толщина остаточной нефтяной пленки, мкм	Поверхность кварцевого песка, см^2	Коэффициент нефте вытеснения, %	Количество остаточной нефти	
				см^3	%
384	0,50	670445	62,0	$\frac{31,3}{32,3}$	$\frac{33,0}{39,5}$
				$\frac{29,8}{31,0}$	$\frac{36,5}{37,9}$
397	0,44	670445	63,5		

Примечание. В числителе — экспериментальные данные, в знаменателе — вычисленные.

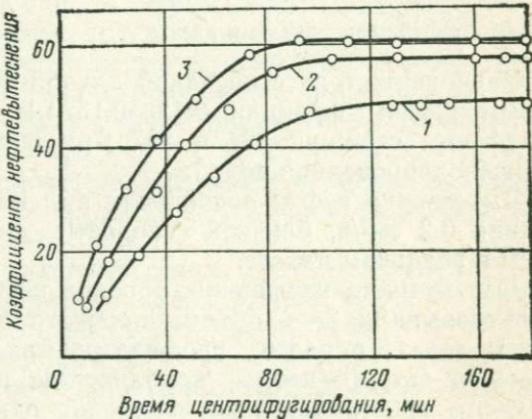
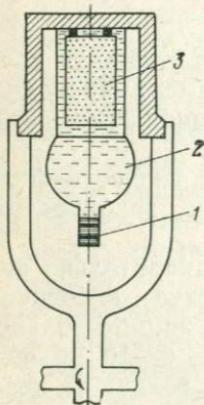


Рис. 109. Установка образца в патроне центрифуги.

1 — нефть; 2 — вода; 3 — образец пористой среды

Рис. 110. Кинетика процесса вытеснения нефти водой в центробежном поле.

1 — скв. 377; 2 — скв. 383; 3 — скв. 397

В табл. 48 сопоставлены экспериментальные данные по вытеснению нефти водой с вычисленными, полученными из предположения, что вся остаточная нефть в образцах распределена в виде пленки.

Как видно из табл. 48, между экспериментальными и вычисленными результатами наблюдается хорошая сопоставимость, т. е. в однородной пористой среде в условиях проведения экспериментов остаточная нефть распределена в виде эффективного граничного слоя.

Таким образом, из проведенных исследований следует, что количество остаточной нефти в однородной пористой среде на гидрофобизированных участках в основном определяется количеством остаточной нефти, заключенным в эффективном граничном слое.

Методика и результаты проведения опытов по вытеснению нефти водой в центробежном поле

Исследования, проведенные различными авторами [174, 139, 43], позволяют применять метод центрифугирования как экспресс-метод для оценки коэффициента вытеснения нефти из пористой среды.

Нами были проведены опыты по вытеснению нефти водопроводной водой в центробежном поле по методике, описанной в работе [139] (прибор для исследований представлен на рис. 109).

Анализ кривых, отражающих кинетику процесса вытеснения нефти из пористой среды (кварцевый песок фракции 0,12—0,15 мм) центробежным методом (рис. 110), указывает на полную сопоставимость с этими же показателями, полученными в условиях проведения процесса на линейных моделях пласта.

Эти результаты несомненно подтверждают выводы о возможности применения центробежного метода для исследования процесса вытеснения нефти.

С одной и той же нефтью проводили четыре параллельных опыта, каждый из них повторяли три раза.

В табл. 49 приведены результаты по определению коэффициентов вытеснения для нефтей Яркеевской площади, Манчаровского месторождения (поверхность кварцевого песка составляла $47\ 550\ см^2$).

Данные этой таблицы показывают, что нефти, формирующие граничные слои большей толщины, дают меньшее значение коэффициента нефтеутеснения.

Из приведенных исследований следует, что результаты, полученные при вытеснении нефти водой в центробежном поле, полностью подтверждают выводы, сделанные ранее относительно влияния нефтяной пленки на полный коэффициент нефтеутеснения.

Таблица 49

Результаты определения количества остаточной нефти при вытеснении ее водой

Номер скважины	Коэффициент нефте вытеснения, %	Количество остаточной нефти		Толщина остаточной нефтяной пленки, мкм
		см ³	%	
377	48,5	5,1/5,09	$\frac{51,5}{53,7}$	1,07
378	63,2	3,5/3,84	$\frac{36,8}{40,4}$	0,81
383	64,2	3,4/3,42	$\frac{35,8}{36,0}$	0,72
397	67,4	3,1/2,99	$\frac{32,6}{31,5}$	0,65

П р и м е ч а н и е. В числителе — полученные экспериментально, в знаменателе — вычисленные.

Сравнение коэффициентов вытеснения для одних и тех же нефтей, полученных при вытеснении нефти водой в центробежном поле, с результатами, полученными на гидравлической установке (табл. 48, 49), подтверждают мнение авторов [43, 174, 139] о возможности применения центробежного метода для оценки полного коэффициента вытеснения нефти.

Изложенный комплекс исследований показывает, что по известным значениям объемов граничного слоя нефти можно прогнозировать коэффициенты нефтеотдачи из гидрофобизованных участков, охваченных вытесняющей водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамзон А. А. О факторах, определяющих поверхностное натяжение.— «Коллоидный журнал», 1967, т. 29, № 4, с. 467—473.
2. Аванесов В. Т., Мамедов Г. А. Об изменении скорости фильтрации нефти в пористой среде при постоянном напоре.— «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1954, № 2, с. 12—14.
3. Адсорбция асфальтенов из нефтей Арланского месторождения в условиях пласта.— В кн.: Применение ПАВ в нефтяной промышленности, 1966, с. 265—274. Авт.: И. Л. Мархасин, И. М. Абезгауз, Т. М. Столбова и др.
4. Амикс Дж., Басс Д., Уайтинг Р. Физика нефтяного пласта. Пер. с англ. М., Гостоптехиздат, 1962, 572 с.
5. Анализ энергетических параметров активации вязкого течения нефти в условиях узкого зазора.— Материалы III республиканской конференции, г. Львов. Киев, «Наукова думка», 1974, ч. 2, с. 141—144. Авт.: Ш. М. Аюпов, В. С. Богданов, И. Л. Мархасин и др.
6. Антонов Д. А. Способ определения степени насыщения жидкостью образцов пористых горных пород.— «Новости нефтяной техники», серия «Нефтехимическое дело», 1955, № 5, с. 27—28.
7. Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения. М., Физматгиз, 1963, 472 с.
8. Бабалян Г. А. Вопросы механизма нефтеотдачи. Баку, Азнефтехиздат, 1956, 253 с.
9. Бабалян Г. А. Физико-химические процессы в добыче нефти. М., «Недра», 1974, 200 с.
10. Бабалян Г. А., Барышев В. М., Ибрагимов Э. И. К вопросу механизма вытеснения нефти водой из пористой среды.— «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1951, № 8, с. 13—16.
11. Бабалян Г. А., Комаров В. Л., Морозов Р. Б. О формах связанный воды в нефтяном коллекторе.— В кн.: Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности. М., Гостоптехиздат, 1963, с. 187—194.
12. Бабалян Г. А., Мархасин И. Л., Рудаков Г. В. Влияние асфальтосмолистых компонентов нефти карбона на ее фильтрацию.— «Труды УФНИИ», вып. 7, 1961, с. 31—40.
13. Базарон Д. В., Дерягин Б. В., Булгадаев А. В. Исследование сдвиговой упругости жидкостей в объеме и граничных слоях.— В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М., «Наука», 1967, с. 43—52.
14. Бан А. Влияние свойств горных пород на движение в них жидкости. М., Гостоптехиздат, 1962, 275 с.
15. Бартенев Г. М. Теория структурной вязкости дисперсных систем.— В кн.: Успехи коллоидной химии. М., «Наука», 1973, с. 174—183.

16. Бартоломей Н., Коломбо У. Основные аспекты геохимии нефти. Пер. с англ. М., «Недра», 1970, 384 с.
17. Барышев В. М., Мархасин И. Л. О влиянии вязкости нефти на нефтеотдачу коллектора.—«Нефтяное хозяйство», 1951, с. 10, с. 28—31.
18. Березин В. М. Нефтеотдача образцов песчаников девона и угленосной свиты нижнего карбона Башкирии при вытеснении нефти водой.—«Труды ВНИИ», вып. 24, 1959, с. 79—102.
19. Березин В. М. Определение нефтеотдачи образцов сцементированных горных пород при вытеснении нефти водой.—«Труды УФНИИ», вып. 2, 1957, с. 140—154.
20. Березин В. М., Алексеева В. С. Проницаемость продуктивных песчаников девона и угленосной толщи по нефти.—«Труды УФНИИ», вып. 9—10, 1963, с. 168—172.
21. Березин В. М., Алексеева В. С. О методике определения физической (абсолютной) проницаемости пород коллекторов.—«Труды УФНИИ», вып. 17, 1967, с. 3—15.
22. Бондаренко Н. Ф., Нерпин С. В. Сдвиговая прочность жидкостей и ее учет при исследовании поверхностных явлений.—В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М., «Наука», 1967, с. 401—411.
23. Ботвинник А. И., Тагер П. Т. Анализ энергетических параметров вязкого течения полимеров.—В кн.: Успехи реологии полимеров. М., «Химия», 1971, с. 229—240.
24. Бридженен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений. Пер. с англ., М., ИЛ, 1948, 299 с.
25. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Пер. с англ. М., Гостоптехиздат, 1948, 781 с.
26. Бурцев И. Б. Исследование нефтеотдачи при вытеснении нефти водой. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. ВНИИ, М., 1957, 15 с.
27. Быков В. Н., Алтынцева Т. Г. Применение фотоколориметрии нефтей для решения некоторых геологопромысловых задач на месторождениях Пермской области.—«Труды Пермского филиала Гипровостокнефти», 1965, вып. 1, с. 53—61.
28. Везиров Д. Ш. Исследование механизма нефтеотдачи трещиноватых коллекторов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. ВНИИнефть, М., 1964, 16 с.
29. Виноградов А. П. Неметаллические ископаемые СССР. М., Гостоптехиздат, 1943, 201 с.
30. Влияние поверхностно-активных компонентов нефти на полноту ее извлечения из пласта.—В кн.: ПАВ и их применение в химической и нефтяной промышленности. Материалы Всесоюзного симпозиума. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 14—16. Авт.: И. Л. Мархасин, Э. А. Галлямова, Г. М. Гусманова и др.
31. Влияние твердой поверхности на подмолекулярную структуру сшитых полиуритов.—«Высокомолекулярные соединения», серия «А», 1970, т. 12, № 10, с. 2332—2337. Авт.: А. П. Куксин, Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов и др.
32. Гильманшин А. Ф. Характер и причины изменения во времени величины K_{sp} добываемой нефти на Ромашкинском месторождении.—«Труды ТатНИИ», вып. 6, 1964, с. 281—291.
33. Гиматудинов Ш. К. Исследование зависимости нефтеотдачи неоднород-

ных пористых сред от капиллярных свойств пластовых систем и условий вытеснения нефти водой. Автореф. дис. на соиск. учен. степени докт. техн. наук МИНХиГП, М., 1964, 44 с.

34. Гиматудинов Ш. К. Физика нефтяного пласта. М., Гостоптехиздат, 1963, 274 с.

35. Гиматудинов Ш. К. О роли капиллярных сил при вытеснении нефти водой из пористых сред.—«Известия вузов», серия «Нефть и газ», 1961, № 11, с. 71—76.

36. Гиматудинов Ш. К., Кусаков М. М. Влияние скорости вытеснения нефти водой из естественных кернов на нефтеотдачу.—«Труды МНИ», вып. 22, 1958, с. 207—216.

37. Глаголев Н. А. Курс номографии. М., «Высшая школа», 1961, 269 с.

38. Глебовская Е. А., Волькенштейн М. В. Спектры порфиринов в нефтях и битумах.—«Журнал общей химии», т. 18, вып. 8, 1948, с. 1440—1451.

39. Граничная вязкость некоторых полидиметилсиликсанов.—«Доклады АН СССР», т. 187, № 4, 1969, с. 846—849. Авт.: Б. В. Дерягин, В. В. Каравес, И. А. Лавыгин и др.

40. Грин-Келли Р., Дерягин Б. В. Двойное переломление тонких жидких слоев.—«Доклады АН СССР», т. 153, № 3, 1963, с. 638—641.

41. Гуляева Л. А. Микроэлементы нефтей и битумов перми и карбона Урало-Поволжья.—«Труды института нефти АН СССР», вып. 3, 1954, с. 188—206.

42. Гурвич Л. Г. Научные основы переработки нефти. М.—Л., Гостоптехиздат, 1940, 543 с.

43. Даннинг Х. Н., Иогансон Р. Т., Лун Сио. Вытеснение нефти добавкой моющих веществ к воде при заводнении. М. ЦИМТнефть, 1954, 27 с.

44. Де-Бур Я. Динамический характер адсорбции. Пер. с англ. М., «Наука», 1962, 290 с.

45. Девликамов В. В., Мархасин И. Л., Бабалян Г. А. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. М., «Недра», 1970, 160 с.

46. Девликамов В. В., Хабибуллин З. А. Реологические свойства нефтей, содержащих растворенный азот.—«Нефтяное хозяйство», 1969, № 12, с. 11—13.

47. Девликамов В. В., Хабибуллин З. А., Кабиров М. М. Аномальные нефти. М., «Недра», 1975, 167 с.

48. Девликамов В. В., Хабибуллин З. А., Кабиров М. М. Исследование коэффициента подвижности неньютоновских нефтей.—«Труды УНИ», вып. IX, 1973, с. 59—63.

49. Деменкова П. Я. Закономерности распределения ванадия и никеля по фракциям нефтей девонских отложений Волго-Уральской области. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. ВНИГРИ, Л., 1956, 12 с.

50. Дерягин Б. В. Дискуссия, организованная Фараадеевским обществом по коагуляции и флокуляции в Шеффильде 15—17 сентября 1954.—«Коллоидный журнал», т. 17, № 2, 1955, с. 149—157.

51. Дерягин Б. В. Некоторые итоги исследований в области поверхностных сил и тонких пленок.—В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, с. 5—13.

52. Дерягин Б. В. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М., «Наука», 1972, 209 с.

53. Дерягин Б. В. Упругие свойства тонких слоев воды.—«Журнал физической химии», т. 3, № 1, 1932, с. 29—42.
54. Дерягин Б. В. Что такое трение? М., Изд-во АН СССР, 1963, 230 с.
55. Дерягин Б. В., Зорин З. М. Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом.—«Журнал физической химии», т. 29, № 6, 1955, с. 1010—1019.
56. Дерягин Б. В., Лазарев В. П. О природе маслянистости смазочных средств и методах ее количественной оценки.—В кн.: Всесоюзная конференция по трению и износу в машинах. М., Изд-во АН СССР, 1939, т. I, с. 519—535.
57. Дерягин Б. В., Обухов Е. И. Аномальные свойства тонких слоев жидкостей.—«Коллоидный журнал», т. I, вып. 5, 1935, с. 385—398.
58. Дерягин Б. В., Поповский Ю. М. Термодинамический характер фазового перехода, граничная фаза — объемный нитробензол.—«Доклады АН СССР», т. 175, № 2, 1967, с. 385—388.
59. Дерягин Б. В., Самыгин М. М. Исследование механических свойств граничного смазочного слоя.—«Труды II Всесоюзной конференции по трению и износу», т. 2, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940, 271 с.
60. Дерягин Б. В., Титиевская С. А. Расклинивающее действие свободных жидкых пленок и его роль в устойчивости пен.—«Коллоидный журнал», т. 15, № 6, 1953, с. 416—425.
61. Егорова И. И., Оганджанянц В. Г. Моделирование процессов вытеснения нефти из сложных пористых сред.—«Известия АН СССР», ОТН, Механика и машиностроение, 1960, № 3, с. 147—151.
62. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л., «Химия», 1971, 191 с.
63. Захаваева Н. Н., Андреев С. В. Всесоюзная конференция по коллоидной химии. Тезисы докладов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 91.
64. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. М., «Химия», 1974, 416 с.
65. Изменение коэффициента светопоглощения нефти Манчаровского месторождения в процессе разработки.—«Нефтепромысловое дело», 1965, № 12, с. 12—15. Авт.: В. В. Девликамов, И. И. Дунюшкин, Р. Г. Шагиев и др.
66. Изучение влияния асфальтенов на процессы, происходящие при фильтрации нефти и воды в пористой среде.—«Труды ВНИИ», вып. 37, 1962, с. 300—337. Авт.: Л. В. Лютин, И. М. Абезгауз, Т. А. Бурдынь и др.
67. Изучение состояния воды в дисперсиях Li- и Na-монтмориллонита методом ядерного магнитного резонанса.—«Доклады АН СССР», т. 202, № 1, 1972, с. 117—119. Авт.: В. В. Манк, З. З. Суюнова, Ю. И. Тарасевич и др.
68. Ильин Б. В. Природа молекулярных взаимодействий при адсорбции.—«Журнал неорганической химии», т. 1, вып. 7, 1956, с. 1519—1565.
69. Ильин Б. В. Природа адсорбционных сил. М., Гостоптехиздат, 1952, 124 с.
70. Исследования оптической анизотропии граничных слоев нитробензола.—В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, с. 28—34. Авт.: Ю. В. Поповский, Г. П. Силенко, В. Г. Заремба и др.
71. Исследование состава и свойств смолистой части бавлинской (девонской) нефти.—«Труды Института нефти АН СССР», т. 8, 1956, с. 47—51. Авт.: С. Р. Сергиенко, И. О. Делоне, Б. Э. Давыдов и др.

72. Исследование состава и свойств смолистой части ромашкинской (девонской) нефти.—«Труды Института нефти АН СССР», т. 8, 1956, с. 42—46. Авт.: С. Р. Сергиенко, И. О. Делоне, Б. Э. Давыдов и др.
73. Исследование состава и свойств смолистой части туймазинской (девонской) нефти.—«Труды Института нефти АН СССР», т. 8, 1956, с. 35—41. Авт.: С. Р. Сергиенко, И. О. Делоне, Ю. А. Белов и др.
74. Карапов В. В., Дерягин Б. В. Измерения граничной вязкости по кинетике утолщения смачивающих пленок жидкостей в процессе сдувания.—«Журнал физической химии», т. 33, вып. 1, 1959, с. 100—106.
75. Карапов В. В., Дерягин Б. В. Изучение граничной вязкости методом сдувания.—«Коллоидный журнал», т. 15, № 5, 1953, с. 365—370.
76. К вопросу затухания фильтрации нефтей.—«Труды АзНИИ НД», вып. 3, 1956, с. 42—60. Авт.: Г. А. Бабалян, З. Ф. Рзабанов, Э. Ф. Баженова и др.
77. Керимов А. Н., Бабалян Г. А. Влияние активности нефти на основные показатели процесса вытеснения ее воздухом.—«Известия вузов», серия «Нефть и газ», 1958, № 8, с. 53—57.
78. Киселев А. Б., Лиопо В. А., Мецик М. С. О структуре пленочной воды на поверхности кристаллов слюды.—В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, с. 69—70.
79. Котяхов Ф. И., Ремнев Б. Ф., Буторин Н. П. Анализ кернов нефтяных месторождений. М.—Л., Гостоптехиздат, 1948, 128 с.
80. Кочешков А. А., Кусаков М. М., Лубман Н. М. Механизм капиллярной пропитки и капиллярного вытеснения в пористых средах.—«Известия вузов», серия «Нефть и газ», 1958, № 11, с. 59—64.
81. Краткий справочник физико-химических величин. Л., «Химия», 1972, 200 с.
82. Круглицкий Н. Н. Физико-химическая механика дисперсных систем. Киев, «Вища школа», 1975, 246 с.
83. Круглицкий Н. Н., Овчинников П. Ф., Михайлов Н. В. Реология тиксовых систем. Киев, «Наукова думка», 1973, 200 с.
84. Кусаков М. М. Поверхностные явления и капиллярные эффекты при движении нефти, воды и газа в пласте.—«Труды совещания по развитию научно-исследовательских работ в области вторичных методов добычи нефти». Баку. Изд-во АН АзССР, 1953, с. 167—188.
85. Кусаков М. М., Мекеницкая Л. И. О толщине тонких слоев связанный воды.—«Труды МНИ», вып. 16, 1956, с. 39—57.
86. Кусаков М. М., Мекеницкая Л. И. О толщине тонких слоев связанный воды.—«Доклад на IV Международном нефтяном конгрессе». Изд-во АН СССР, 1956, с. 261—271.
87. Кусаков М. М., Кошелева И. М. Вытеснение нефти водой из гидрофобной пористой среды.—«Труд МНИ», вып. 22, 1958, с. 181—197.
88. Кусаков М. М., Ребиндер П. А., Зинченко К. Е. Поверхностные явления в процессах фильтрации нефтей.—«Доклады АН СССР», т. 28, № 5, 1940, с. 342—436.
89. Кусаков М. М., Таиров Н. Д. Смачивание кварца углеводородными жидкостями и водой при высоких температурах.—«Доклады АН АзССР», т. 15, № 11, 1959, с. 1019—1023.

90. Лаврентьев В. В., Воронин И. В. О плотности поверхностных слоев полиметилакрилата.—«Коллоидный журнал», т. 36, № 1, 1974, с. 163—164.
91. Лейбензон Л. С. Руководство по нефтепромысловой механике. Гидравлика, ч. 1. М.—Л., ОНТИ, 1931, 336 с.
92. Липатов Ю. С. Поверхностные явления в гетерогенных полимерных системах.—В кн.: Успехи коллоидной химии. М., «Наука», 1973, с. 309—317.
93. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, «Наукова думка», 1972, 195 с.
94. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Набухание наполненных сополимеров стирола с дивинилбензолом.—«Высокомолекулярные соединения», 1966, т. 8, № 11, с. 1895—1900.
95. Лукирский П. И., Ечистова А. В. Опыты с молекулярными слоями жирных кислот.—«Журнал физической химии», т. 1, № 3, 1930, с. 354—360.
96. Лютин Л. В., Олейник И. П. Адсорбция асфальтенов кварцем.—НТС ВНИИ, вып. 16, 1962, с. 78—80.
97. Мазепа Б. А., Кузнецов Е. М. Адсорбция асфальтосмолистых веществ из нефти на парафинах.—«Нефтепромысловое дело», 1969, № 16, с. 3—6.
98. Мазепа Б. А., Кузнецов Е. М., Борисов А. П. Адсорбция естественных ПАВ нефти на материалах различной полярности.—«Труды Пермского филиала Гипровостокнефти», вып. 5, 1970, с. 31—53.
99. Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев, «Наукова думка», 1971, 139 с. Авт.: Б. В. Дерягин, В. В. Карасев, И. А. Лавыгин и др.
100. Малышева Л. Н., Бабалян Г. А. Влияние глинистых компонентов продуктивных песчаников на водопроницаемость.—«Труды УфНИИ», вып. 17, 1967, с. 17—30.
101. Малышек В. Г. Выбор агента и методов водоочистки для заводнения применяемых в Азнефти.—В кн.: Вторичные методы добычи нефти и методы поддержания пластовых давлений на промыслах СССР. Ж., Гостоптехиздат, 1950, с. 241—248.
102. Мархасин И. Л. К физико-химии разработки нефтяных пластов (исследования влияния адсорбции асфальтенов на разработку нефтяных пластов). Автореф. дис. на соиск. учен. степени докт. техн. наук. МИНХиГП, Уфа, 1966, 18 с.
103. Мархасин И. Л. О движении границы раздела двух несмешивающихся жидкостей. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. МИНХиГП, Уфа, 1955, с. 3—24.
104. Мархасин И. Л., Абезгауз И. М., Гушанова Э. А. Фотоколориметрия нефти. М., «Недра» 1968, 64 с.
105. Мархасин И. Л., Галлямова Э. А. К вопросу течения нефти в узких зазорах.—В кн.: Материалы республиканской научно-технической конференции работников нефтегазовой, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности Башкирии. Уфа, Башкнигоиздат, 1970, с. 126—127.
106. Мархасин И. Л., Гусманова Г. М. Адсорбция ванадий-порфириновых комплексов нефти.—В кн.: О результатах научных исследований в области разработки, добычи, транспорта и переработки нефти и газа в Башкирии. Уфа, Баш. НТО НТП, 1975, с. 30—36.
107. Мархасин И. Л., Гусманова Г. М. Исследование адсорбции компонентов нефти на твердых поверхностях.—«Журнал Башкирского отделения ВХО

108. *Мархасин И. Л., Гусманова Г. М.* Некоторые физико-химические свойства поверхности-активных веществ нефти.—В кн.: О результатах научных исследований в области разработки, добычи, транспорта и переработки нефти и газа в Башкирии. Уфа, Баш. НТО НГП, 1975, с. 29—30.

109. *Мархасин И. Л., Гусманова Г. М.* О порфириевых комплексах нефти.—В кн.: Проблемы нефтепереработки и нефтехимии. Уфа, Баш. НТО НГП, 1973, с. 132—133.

110. *Мархасин И. Л., Гусманова Г. М.* Определение адсорбции асфальтенов нефти на твердой поверхности.—«Труды Союздорнии», вып. 80, 1975, с. 42—46.

111. *Мархасин И. Л., Гусманова Г. М.* Смачивающая способность некоторых ПАВ нефти.—В кн.: Физико-химические основы применения и направленного синтеза ПАВ. Материалы Всесоюзного симпозиума. Ташкент, «Фан», 1974, с. 58—59.

112. *Мархасин И. Л., Девликамов В. В.* Зависимость нефтеотдачи от направления вытеснения нефти из пласта.—«Труды УфНИИ», вып. 24, 1968, с. 333—343.

113. *Мархасин И. Л., Коваленко Э. К.* О толщине аномального слоя нефти на стенках щели.—«Труды УфНИИ», вып. 17, 1967, с. 206—210.

114. *Мархасин И. Л., Лейберт Б. М., Баширова Л. Х.* О влиянии осадкообразования при смешении закачиваемой воды с пластовой на проницаемость пласта.—«Труды УНИ», вып. 8, 1972, с. 65—77.

115. *Мархасин И. Л., Малышева Л. Н., Бабалян Г. А.* К вопросу методики определения нефтепроницаемости пород.—«Труды УфНИИ», вып. 7, 1961, с. 41—44.

116. *Мархасин И. Л., Свирская О. Д., Стадс Л. Н.* О связи коэффициента светопоглощения асфальтенов с их молекулярным весом.—«Коллоидный журнал», т. 31, № 2, 1969, с. 299—303.

117. *Мархасин И. Л., Симонкина В. С.* Методика массового определения остаточной нефтенасыщенности насыпных грунтов с помощью калибровки кристаллами.—«Новости нефтяной техники», серия «Нефтепромысловое дело», 1955, № 5, с. 20—23.

118. *Мархасин И. Л., Строкина В. Р.* Исследование структуры и состава пленки нефти на границе с твердой фазой.—В кн.: Материалы V Всесоюзной конференции по физико-химической механике. Уфа, Башкнигоиздат, 1971, с. 231—232.

119. *Мархасин И. Л., Строкина В. Р.* Исследование толщины граничного слоя нефти на контакте с твердой фазой.—«Журнал Башкирского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева», 1972, № 8, с. 279—282.

120. *Мархасин И. Л., Строкина В. Р.* Методика и результаты послойного изучения граничного слоя нефти на контакте с твердой фазой.—«Известия вузов», серия «Нефть и газ», 1973, № 5, с. 86—88.

121. *Мархасин И. Л., Строкина В. Р., Гусманова Г. М.* Об адсорбции активных компонентов из нефти.—В кн.: Материалы респ. научно-технической конференции работников НГ, НХ, НП промышленности Башкирии. Уфа, Башкнигоиздат, 112 с.

122. Мархасин И. Л., Строкина В. Р., Гусманова Г. М. К вопросу о формировании аномального слоя нефти на контакте с кварцевым песком.—«Известия вузов», серия «Нефть и газ», 1975, № 12, с. 33—37.
123. Мархасин И. Л., Тумасян А. Б., Пантелейева В. Г. Отмыг пленочной нефти карбонизированной водой. «Нефтепромысловое дело», 1966, № 10, с. 20—22.
124. Мархасин И. Л., Фахреев И. А., Мейнцер Г. П. Прибор для определения плотности жидкости под давлением. Авторское свидетельство № 142 798. Бюл. изобрет., 1961, № 22.
125. Мецик М. С., Голубь Л. М., Шерманов Л. А. Поверхностные электрические активные центры кристаллов слюды и их влияние на ориентировочную кристаллизацию и образование толстых пленок воды.—В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, с. 64—68.
126. Минкин В. И., Осипов Ю. А., Жданов Ю. Л. Дипольные моменты в органической химии. Л., «Химия», 1968, 246 с.
127. Мирзаджанзаде А. Х. Вопросы гидродинамики вязко-пластичных и вязких жидкостей в нефтедобыче. Баку, «Азернешр», 1959.
128. Назаров В. Д., Мархасин И. Л., Мухаметзянов А. З. Устройство для исследования фильтрационных свойств грунта. Авторское свидетельство № 379859. Бюл. изобрет., 1973, № 20.
129. Некоторые особенности разработки и эксплуатации месторождений неньютоновских нефтей.—«Известия АН СССР», серия «Физико-технических и математических наук», 1967, № 3—4, с. 137—144. Авт.: А. Х. Мирзаджанзаде, А. М. Хасанов, Р. С. Гурбанов и др.
130. Нерпин С. В., Бондаренко Н. Д. Исследование механических свойств тонких слоев жидкости в концентрированных эмульсиях методом фильтрации.—«Доклады АН СССР», 1957, т. 114, № 4, с. 833—836.
131. Нерпина Н. С. Течение полярных жидкостей с водородными связями через капилляры с лиофильными стенками.—В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, с. 76—80.
132. Нефти СССР. Справочник. М., «Химия», т. 1, 1974, 504 с.
133. Николаевский В. Н. Влияние свойств горных пород на движение в них жидкости. М., Гостоптехиздат, 1962, 275 с.
134. Нуманов И. У., Насыров И. М. Гетероатомные компоненты нефтей Таджикской депрессии. Душанбе, «Дониш», 1973, 259 с.
135. О влиянии осадкообразования при смешении закачиваемой воды с пластовой на проницаемость пласта.—«Труды УфНИИ», вып. 25, 1969, с. 82—91. Авт.: И. Л. Мархасин, Л. Н. Малышева, М. И. Куцына, Г. А. Бабаян.
136. О зависимости предельного напряжения сдвига тонких (граничных) слоев нефти от контактного напряжения и содержания асфальтенов.—«Нефтяное хозяйство», 1974, № 12, с. 52—54. Авт.: А. К. Галлямов, Э. А. Галлямова, И. Л. Мархасин и др.
137. Оноприенко В. П., Середницкий Л. М. Возможности применения метода фотоколориметрии для решения задач разработки нефтяных месторождений на примере Гнединцевского месторождения.—«Нефтяная и газовая промышленность», 1964, № 3, с. 42—44.
138. Определение реологических параметров граничных слоев жидкостей на примере растворов стеариновой кислоты в нефтяном масле.—«Коллоидный

журнал», 1967, т. 37, № 1, с. 3—7. Авт. Ш. М. Аюпов, О. Ф. Кондрашов, И. Л. Мархасин и др.

139. О применении центрифугирования для сравнительной оценки эффективности нефте вытечесняющих свойств различных вод.—«Труды УФНИИ», вып. 28, 1970, с. 141—149. Авт.: Н. И. Скоморовская, Л. Н. Стадс, У. М. Байков и др.

140. Орлов Л. И. Некоторые результаты изучения распределения воды в нефтенасыщенных песчаниках.—«Нефтепромысловое дело», 1963, № 11, с. 9—11.

141. Пантелеев А. С., Гилева Н. М., Гришин Е. С. Решение некоторых геологопромысловых задач при помощи фотоколориметрии на месторождениях Оренбургской области.—«Нефтяное хозяйство», 1964, № 4, с. 52—56.

142. Пермяков И. Г. Разработка Туймазинского нефтяного месторождения. М., Гостоптехиздат, 1959, 212 с.

143. Пермяков И. Г., Гудок Н. С. О целесообразности разработки нефтяных месторождений при высоких темпах извлечения нефти.—«Нефтяное хозяйство», 1961, № 6, с. 33—38.

144. Петров А. А., Позднышев Г. Н., Борисов С. И. Исследование поверхностных, эмульгирующих и дефлонирующих свойств фракций, полученных при экстракционном разделении нефейт.—«Химия и технология топлив и масел», 1969, № 3, с. 11—14.

145. Петров А. А., Позднышев Г. Н., Штоф И. К. Структура смолисто-асфальтовых веществ нефти.—«Труды СоюзДорНИИ», вып. 49, 1971, с. 45—56.

146. Позднышев Г. Н., Петров А. А., Макарова А. М. Экстракционное разделение нефти на масла, смолы и асфальтены.—«Химия и технология топлив и масел», 1969, № 1, с. 18—22.

147. Попеременная закачка в пласт морской и щелочной воды.—«Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1954, № 1, с. 12—15. Авт.: В. М. Барышев, Э. И. Ибрагимов, В. Т. Малышек и др.

148. Поповский Ю. М. Исследование перехода граничной фазы в объемную жидкость.—В кн.: Исследование в области поверхностных сил. М., «Наука», 1967, с. 148—153.

149. Постовский И. Я. Новое в геохимии нефти.—«Природа», 1934, № 10, с. 74.

150. Пустыльник Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М., «Наука», 1968, 288 с.

151. Радченко О. А., Чернышева А. С., Болотская О. П. К вопросу о химическом характере продуктов выветривания нефти.—«Труды ВНИИГРИ», вып. 57, 1951, с. 118—150.

152. Распространение сдвиговых волн в жидкостях.—В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, с. 193—197. Авт.: Д. И. Егоров, Б. В. Дерягин, У. Б. Базарон и др.

153. Ратовская А. А. Физико-химическая характеристика асфальтенов Арланской нефти.—«Химия и технология топлив и масел», 1973, № 2, с. 15—18.

154. Ребиндер П. А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ.—В кн.: Успехи коллоидной химии. М., «Наука», 1973, с. 9—29.

155. Ребиндер П. А. Новые методы характеристики упругопластично-вязких свойств структурированных дисперсных систем растворов высокополимеров.—

В кн.: Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений. М., Изд-во АН СССР, 1950, с. 5—19.

156. Ребиндер П. А. Поверхностные и объемные свойства растворов поверхности-активных веществ.—«Журнал Башкирского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева», 1966, № 4, с. 362—369.

157. Рудаков Г. В., Мархасин И. Л., Бабалян Г. А. О влиянии поверхностно-активных компонентов на затухание фильтрации нефти в пористой среде.—В кн.: Применение ПАВ в нефтяной промышленности. М., Гостоптехиздат, 1961, с. 252—255.

158. Руководство по анализу нефтей. М., «Недра», 1966, 299 с.

159. Русанов А. И. О влиянии размера пор на адсорбцию.—«Доклады АН СССР», т. 218, № 4, 1974, с. 882—885.

160. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., «Химия», 1967, 388 с.

161. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1966, 888 с.

162. Сабиров И. Х. Исследование влияния скорости фильтрации на коэффициент нефтеотдачи пласта Д II Константиновского месторождения.—«Нефтепромысловое дело», 1964, № 5, с. 7—9.

163. Салимгареев Т. Ф., Девликамов В. В. О тексотропности нефти.—«Труды УНИ», вып. VIII, 1972, с. 107—110.

164. Свойства жидкостей в тонких кварцевых капиллярах.—В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, 291 с. Авт.: Б. В. Дерягин, Б. В. Железнов, М. З. Зорин и др.

165. Свойства полимолекулярных пленок воды на поверхности кварцевых капилляров.—В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, с. 94. Авт.: З. М. Зорин, А. В. Новикова, А. К. Петров и др.

166. Семенидо Е. Г. Вязкостно-температурные свойства масел, загущенных полизобутаном.—«Нефтяное хозяйство», 1953, № 5, с. 52—54.

167. Семенидо Е. Г. Механизм действия вязкостных присадок.—«Нефтяное хозяйство», 1954, № 2, с. 52—55, № 3, с. 38—41.

168. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М., «Химия», 1964, 542 с.

169. Сергиенко С. Р., Склар В. Т., Тетерина М. Л. Исследование высокомолекулярной части Битковской нефти.—«Труды института нефти АН СССР», т. 10, 1957, с. 117—138.

170. Сергиенко С. Р., Чайко В. П., Румянцева З. Н. Состав и свойства смолистой части Кзыл-Тумшукской нефти.—«Труды института нефти АН СССР», т. 8, 1956, с. 52—59.

171. Серпионова Е. Н. Определение продолжительности процесса адсорбции для первой части Лангмюровской изотермы.—«Известия вузов», серия «Химия и химическая технология», 1959, т. 11, № 3, с. 352—359.

172. Соколов В. М. Современные промышленные центрифуги. М., «Машиностроение», 1967, 523 с.

173. Состав и свойства смолистой части Ильской нефти.—«Труды Института нефти АН СССР», т. 6, 1955, с. 71—78. Авт.: С. Р. Сергиенко, И. О. Делоне, Ю. А. Белов и др.

174. Строкина В. Р. Исследование свойств пленочной нефти на контакте с

твердой фазой. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. УНИ, Уфа, 1973, 14 с.

175. Таиров Н. Д. Влияние давления и температуры на молекулярные явления и капиллярные эффекты. Баку, «Элм», 1976, 91 с.

176. Таиров Н. Д. Физические основы методов повышения нефтеотдачи глубокозалегающих пластов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени докт. техн. наук. УНИ, Уфа, 1973, 37 с.

177. Таиров Н. Д., Кусаков М. М. Изучение влияния давления и температуры на смачивание нефтью и водой поверхности кварца.—«Известия АН АзССР», 1957, № 4, с. 47—59.

178. Требин Ф. А. Нефтепроницаемость песчаных коллекторов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1945, 139 с.

179. Требин Г. Ф. Фильтрация жидкостей и газов в пористых средах. М., Гостоптехиздат, 1959, 156 с.

180. Трефилов В. А., Коробов К. Я. Изучение возможности образования застойных зон при перемещении контура нефтеносности.—«Труды УНИ», вып. 17, 1974, с. 95—100.

181. Ушакова В. С., Жиленков И. В. Диэлектрические свойства нитробензола на поверхности активного кремнезема.—В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, с. 167—170.

182. Фахреев И. А., Мархасин И. Л. Устройство для определения скоростей фильтрации образцов горных пород. Авторское свидетельство № 138 760, Бюл. изобрет., 1961, № 11.

183. Фахреев И. А., Мархасин И. Л., Духовский Г. Э. Лабораторная установка для исследования фильтрационных свойств горных пород. Авторское свидетельство № 147 828. Бюл. изобрет., 1962, № 11.

184. Физико-химические основы применения ПАВ при разработке нефтяных пластов. М., Гостоптехиздат, 1962, 284 с. Авт.: Г. А. Бабалян, И. И. Кравченко, И. Л. Мархасин и др.

185. Фоменко В. И. Материалы по нефтеносности Днепровско-Донецкой впадины. Вып. 1, Изд. АН УССР, 1941, с. 259.

186. Фридрихсберг Д. А., Барковский В. Я. Исследование поверхностной проводимости потенциала и адсорбции на диафрагмах сульфата бария.—«Коллоидный журнал», т. 26, № 6, 1964, с. 722—729.

187. Фриш С. Э., Тиморева А. В. Курс общей физики. М., Физматгиз, 1959, т. 1, 463 с., т. 2, 509 с.

188. Фукс Г. И. О течении жидкостей в узких зазорах между сближающимися плоскими телами.—«Доклады АН СССР», 1957, т. 113, № 3, с. 635—638.

189. Фукс Г. И., Ганцевич И. Б. О влиянии жирных кислот на кинетику отрыва плоскопараллельных стальных дисков в углеводородных жидкостях.—«Коллоидный журнал», т. 29, № 2, 1957, с. 304—306.

190. Фукс Г. И., Каверина Н. И. Исследования граничного трения и применения с целью изучения взаимодействия высокодисперсных частиц.—«Коллоидный журнал», т. 21, № 6, 1959, с. 718—730.

191. Ханин А. А. Породы — коллекторы нефти и газа и их изучение. М., «Недра», 1969, 366 с.

192. Хатмуллин В. Г. Об элементарных актах процесса вытеснения нефти водой из пористой среды. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. МИНХиГП, Уфа, 1964, 15 с.

193. Чекалюк Э. Б. Основы пьезометрии залежей нефти и газа. Киев, Гостехиздат, 1961, 286 с.
194. Шайдеггер А. Е. Физика течения жидкостей через пористые среды. М., Гостоптехиздат, 1960, 248 с.
195. Шелудко А. Д. Новое в исследовании тонких слоев.—В кн.: Успехи коллоидной химии. М., «Наука», 1973, с. 51—60.
196. Эфрос Д. А. Исследование фильтрации неоднородных систем. Л., Гостоптехиздат, 1963, 351 с.
197. Эфрос Д. А., Оноприенко В. Н. Моделирование линейного вытеснения нефти водой.—«Труды ВНИИ», вып. 12, 1958, с. 331—360.
198. Beach L. K., Schewmaher I. E. The nature of vanadium in Petroleum Extraction and volatility studies.—«Industrial and Engineering chemistry», 1957, v. 49, N 7, p. 1157—1167.
199. Bennet C., Bartell T. The Oil und—«Jas Journal», 1942, v. 44, N 27, p. 241—244.
200. Denehas M. O. and oth. Mameriabs adsorbed at crude petroleum — water interfaces.—«Ind. Eng. Chem.», 1951, v. 43, N 5, p. 1165—1168.
201. Dunning H. N., Moore J. M., Williams B. B. Porphyrins, nichul, vanadium and nitrogen in petroleum.—«J. Chem. Eng.», 1960, N 5, p. 246—549.
202. Dunning H. N., Rabon N. A. Porphyrin — metall complexes in petroleum sbocks.—«Ind. Eng. chem.», 1956, v. 48, N 5, p. 951—955.
203. Jordan J. K., Mac-Cardell B. M., Hocott C. B. Effect of Oil — Recovery Rate in water Flooding.—«Oil and Gas Journal», 1957, v. 55, N 19, p. 98—130.
204. Hoffman B. A techique for determination of capillary pressure curves using a constanbly acceleibed centrifude.—«Soc. of Petrol. Egr. J.», 1963, v. 3, N 3, p. 65—78.
205. Gillspic F., Erik K. Rideal. The Coalescence of Drops at an Oil — water Inberface.—«Prasactions of the Faraday Sosity», 1956, v. 52, N 2, p. 173—183.
206. Leach B. O., Geffan F. M., Berry B. L.—«Petroleum Technology», 1956, v. 8, N 3, p. 94—121.
207. Perkens G. M., Collins B. E. Scaling Lows for labaratory Flow models of oil Reservoirs.—«Petroleum Technology», 1960, v. 12, N 8, p. 57—72.
208. Schonhour H., Frisch H. L., Kwei T. K.—«J. appl. Phys.», 1966, v. 37, N 13, p. 4967.
209. Treibet R. E. Archer Duana L., Owens W. W. A laboratory evaluation of the wettability of fifty oil — producing reseisiors.—«Soc. Petrol. Eng. J.», 1972, v. 12, N 6, p. 537—540.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие		
Г л а в а I.	<i>Поверхностно-активные компоненты нефти</i>	3
	Нефтяные кислоты	5
	Асфальтосмолистые компоненты нефти	7
	Величина заряда и подвижность молекул асфальтенов	8
	Металлопорфириновые комплексы нефти	20
	Поверхностная активность металлопорфириновых комплексов	24
	Влияние металлопорфириновых комплексов на поверхностную активность нефей	27
	Диэлектрические свойства активных компонентов нефти	31
Г л а в а II.	<i>Адсорбционные процессы на границе раздела нефть — поро- дообразующие минералы</i>	33
	Адсорбция. Природа адсорбционных сил	37
	Методика исследования адсорбции асфальтенов нефти твер- дой фазой	38
	Исследование адсорбции асфальтенов из нефти в статических условиях	41
	Исследование адсорбции асфальтенов в динамических условиях	47
	Исследование свойств асфальтенов адсорбционного слоя	56
	Влияние содержания металлопорфириновых комплексов в ас- фальтенах на величину адсорбции	61
Г л а в а III.	<i>Основные представления о граничном слое жидкости на кон- такте с твердой фазой и методы изучения свойств гранич- ных слоев</i>	62
	Механизм формирования граничного слоя жидкости на кон- такте с твердой поверхностью	65
	Физические свойства граничного слоя	65
	Методы исследования свойств граничного слоя	69
	Метод плоскопараллельных дисков	72
	Резонансный метод	76
	Метод капиллярного давления	83
	Метод центробежного поля	86
	Применение теории граничного слоя в процессах разработки нефтяных месторождений	88
Г л а в а IV.	<i>Свойства и строение граничного слоя нефти</i>	95
	Зависимость толщины остаточной части граничного слоя нефти от градиента давления вытеснения	98
	Зависимость толщины эффективного граничного слоя нефти от радиуса капилляров	101
	Влияние физико-химических свойств нефти на толщину гра- ничного слоя	102
	Методика построения номограмм для определения толщины эффективного граничного слоя	104
	Изменение группового углеводородного состава граничного слоя нефти	108
	Закономерности изменения молекулярной массы асфальтенов и их коэффициентов светопоглощения по глубине граничного слоя нефти	113
		213

Зависимость толщины граничного слоя нефти от характеристики твердой подложки	115
Исследование сдвиговой упругости граничного слоя нефти	116
Особенности структурообразования нефти в узких зазорах	118
Исследование вязкости нефти в узких зазорах	121
Механизм течения нефти в узких зазорах	125
Глава V. Влияние граничного слоя нефти на ее фильтрацию в пористой среде	127
Экспериментальная аппаратура	129
Комбинированная установка УК	139
Исследование процесса затухания фильтрации нефтей в узких щелях и единичных капиллярах	148
Исследование процесса затухания фильтрации нефтей в пористых средах	152
Некоторые обобщения исследований процесса затухания фильтрации нефтей	158
Глава VI. Влияние адсорбции на процесс вытеснения нефти водой из пористой среды	162
Влияние активных компонентов нефти на ее отмыв с твердой поверхности водой	163
Влияние адсорбции на остаточную водо- и нефтенасыщенность при капиллярном замещении воды нефтью и нефти водой	167
Экспериментальная аппаратура	170
Влияние граничного слоя нефти на остаточную водонефтенасыщенность пористой среды	175
Выбор скоростей в экспериментах по вытеснению нефти водой	178
Выбор длины модели пласта при определении коэффициента полного вытеснения	180
Выбор длины модели при определении коэффициента безводного вытеснения	181
Влияние адсорбционных эффектов на показатели вытеснения нефти водой	186
Влияние содержания в нефти порфиринов на коэффициент полного вытеснения	188
Зависимость нефтеотдачи от направления вытеснения нефти из пласта	191
Влияние граничного слоя нефти на полноту ее извлечения из пористой среды	197
Список литературы	201

ИБ № 1729

ИЛЬЯ ЛЬВОВИЧ МАРХАСИН

Физико-химическая механика нефтяного пласта

Редактор издательства *М. И. Черникова*

Переплет художника *Г. Р. Ревина*

Художественный редактор *В. В. Шутько*

Технический редактор *О. А. Болтунова*

Корректор *С. С. Борисова*

Сдано в набор 13/IV 1977 г.

Подписано в печать 29/XI 1977 г. Т-20745

Формат 60×90^{1/16}. Бумага № 2. Печ. л. 13,5.

Уч.-изд. л. 15,55. Тираж 1400 экз. Заказ 387/6621-6.

Цена 2 р. 30.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.

УВАЖАЕМЫЙ ТОВАРИЩ!
В издательстве „Недра“
готоятся к печати новые книги

ВАХИТОВ Г. Г., КУЗНЕЦОВ О. Л., СИМКИН Э. М. Термодинамика призабойной зоны нефтяного пласта 16 л. 1 р. 66 к.

В книге изложены результаты анализа состояния призабойной зоны на различных этапах разработки нефтяного месторождения с единых термодинамических позиций. Изложена теория термодинамического взаимодействия системы скважина-пласт. Освещены вопросы термодинамики и тепломассообмена при применении различных способов воздействия на залежь. Предлагаемые методы проиллюстрированы экспериментом и примерами расчетов. Показаны практическое использование результатов исследований авторов в процессе разработки нефтяных и газовых месторождений и необходимость анализа термодинамики призабойной зоны и способов ее экспериментального изучения.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников нефтяной и газовой промышленности, а также будет полезна студентам нефтяных вузов и факультетов.

ГАЛЛЯМОВ М. Н., РАХИМКУЛОВ Р. Ш. Повышение эффективности эксплуатации нефтяных скважин на поздней стадии разработки месторождений. 13 л. 74 к.

В книге освещены вопросы повышения эффективности геолого-технических мероприятий, направленных на интенсификацию добычи нефти из месторождений на поздней стадии их разработки. Показаны пути ограничения притока пластовых вод и диагностики обводнения. Основное внимание уделено технологии применения вязко-пластично-упругих систем для борьбы с обводнением скважин. Установлено влияние ряда геолого-физических и технологических факторов на процесс обводнения скважин, на ограничение притока воды. Описаны методы предупреждения, изоляции и ограничения притока воды. Освещен промышленный опыт по закачке полиакриламида.

Книга рассчитана на широкий круг инженерно-технических работников нефтяной и газовой промышленности и будет полезна студентам нефтяных вузов и факультетов.

Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, или заказать через отделы «Книга — почтой» магазинов:

№ 17—199178. Ленинград, В. О. Средний проспект, 61

№ 59 — 127412. Москва, Коровинское шоссе, 20

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»

2 р. 30 к.

2314

НЕДРА