

УЧЕБНИК

ПОСОБИЕ

Н.Н. Михайлов
К.А. Моторова
Л.С. Сечина

Смачиваемость
нефтегазовых
пластовых
систем



РГУ нефти и газа
им. И.М.Губкина



Авторы выражают признательность
и благодарность ПАО «Газпром нефть»
за поддержку и участие в издании
настоящего учебного пособия для студентов
ВУЗов нефтегазового профиля

**N.N. Mikhailov,
K.A. Motorova, L.S. Sechina**

**WETTABILITY OF
OIL AND GAS
RESERVOIR SYSTEMS**

A Textbook



**ИЗДАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
2019**

**Н.Н. Михайлов,
К.А. Моторова, Л.С. Сечина**

**СМАЧИВАЕМОСТЬ
НЕФТЕГАЗОВЫХ
ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ**

Учебное пособие

*Рекомендовано Ученым советом
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина
в качестве учебного пособия для студентов
образовательных организаций высшего образования,
обучающихся по направлению подготовки 21.04.01
«Нефтегазовое дело»
(уровень магистратуры)*



**ИЗДАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР**
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
2019

УДК 622.276/279(075)

ББК

М69

Рецензенты:

профессор, д-р техн. наук, заведующий кафедрой «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» Тюменского индустриального университета
С.И. Грачев;

профессор, д-р техн. наук, заведующий кафедрой «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» ФГБОУВО «Санкт-Петербургского горного университета»
М.К. Рогачев;

профессор, д-р г.-м. наук, заведующий кафедрой «Теоретических основ разработки месторождений нефти и газа» геологического факультета ФГАОУВО МГУ имени М.В. Ломоносова
В.В. Шелепов

Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С.

М69

Смачиваемость нефтегазовых пластовых систем: Учебное пособие. – М.: Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2019. – 360 с.: ил.

ISBN 978-5-91961-313-8

Первое в мире систематизированное учебное пособие-монография по актуальной проблеме на стыке наук: физика пласта, физико-химия поверхности, геология, гидродинамика, разработка нефтяных и газовых месторождений. В книге рассмотрен комплекс процессов, определяющих геологические и физико-химические условия формирования природной смачиваемости пластовых систем. Показана роль поверхностных явлений, связанных с неоднородностью внутрипоровых поверхностей коллекторов нефти и газа (по различным физическим характеристикам) в формировании природной и техногенной смачиваемости пластовых систем. Изучены явления гетерогенности смачивания на разных масштабных уровнях. Описаны современные методы оценки смачивания пласта. Изложен анализ проведенных авторами сравнительных исследований информативности существующих методов определения смачиваемости. Систематизированы современные представления о влиянии смачиваемости на процессы разработки залежей и нефтеотдачу пластов. Особое внимание уделено инновационным технологиям повышения нефтеотдачи пластов путем регулирования смачиваемости.

Книга дает всесторонний многоплановый анализ развития и состояния проблемы смачивания нефтегазовых пластовых систем. Рекомендуется студентам и магистрантам, обучающимся по направлению «Нефтегазовое дело», аспирантам, преподавателям университетов, а также широкому кругу научных работников и специалистов, работающих в нефтегазовых отраслях.

УДК 622.276/279(075)

ББК

ISBN 978-5-91961-313-8

© Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С., 2019

© Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2019

© Голубев В.С., оформление серии, 2007

Содержание

Предисловие.....	11
Введение.....	13
Список литературы, использованной во Введении.....	18
Раздел I. Классические характеристики смачивания простых минеральных поверхностей	
Глава 1. ФИЗИКА И ХИМИЯ ПРОСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ.....	20
1.1. Энергетическая характеристика простых минеральных поверхностей.....	24
1.2. Виды несовершенства и неоднородности простых ми- неральных поверхностей.....	30
1.2.1. Дефекты ионных кристаллических поверхностей	30
1.2.2. Нестехиометричность кристаллических поверх- ностей.....	33
1.2.3. Примесные ионы в кристаллах.....	36
1.2.4. Дислокации на поверхности кристаллов.....	37
1.2.5. Рост граней кристалла.....	40
1.3. Смачиваемость простых гладких поверхностей.....	42
1.4. Шероховатость минеральных поверхностей.....	50
1.5. Смачиваемость шероховатых поверхностей.....	52
1.6. Фрактальность внутривывиховых поверхностей.....	53
1.7. Гистерезис смачивания на различных поверхностях.....	56
1.8. Смачиваемость энергетически неоднородных поверх- ностей.....	60
Список литературы, использованной в Главе 1.....	64
Глава 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНО- СТЕЙ ГОРНЫХ ПОРОД.....	68
2.1. Специфика определения краевого угла смачивания на гладких поверхностях горных пород.....	68

2.2. Гистерезис краевого угла смачивании гладких поверхностей.....	72
2.3. Влияние технологии создания гладких поверхностей на характеристики их смачивания	75
2.4. Смачиваемость чистых гладких минеральных поверхностей горных пород.....	78
2.5. Смачиваемость пористых поверхностей.....	79
2.6. Модификация свойств минеральных поверхностей природными нефтями	81
2.6.1. Факторы, оказывающие воздействие на смачиваемость минеральных поверхностей	82
2.6.2. Поверхностно-активные компоненты в природной нефти.....	83
2.6.3. Адсорбция через пленки воды	84
2.7. Влияние граничных фаз на модификацию смачиваемости минеральных поверхностей	85
Список литературы, использованной в Главе 2.....	98

Раздел II. Структурная смачиваемость нефтегазовых пластовых систем

Глава 3. МИКРОСТРУКТУРНАЯ СМАЧИВАЕМОСТЬ КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ И ГАЗА.....	105
3.1. Типы смачиваемости пластовых систем	105
3.2. Избирательная смачиваемость	105
3.3. Микроструктурная смачиваемость	106
3.4. Геолого-физические условия формирования микроструктурной смачиваемости.....	107
3.5. Экспериментальные подтверждения существования микроструктурной смачиваемости	117
3.5.1. Характеристика объекта исследования	118
3.5.2. Результаты экспериментов и их обсуждение	121
3.5.3. Изменение порометрической характеристики образца (в зависимости от формы пор) до и после экстракции	124
Список литературы, использованной в Главе 3.....	127

Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРНОЙ СМАЧИВАЕМОСТИ.....	130
4.1. Влияние состава и свойств природных нефтей на формирование микроструктурной смачиваемости	130
4.2. Влияние свойств пластовых вод на формирование микроструктурной смачиваемости	138
4.3. Влияние физических полей на формирование микроструктурной смачиваемости.....	145
4.3.1. Влияние температуры на формирование микроструктурной смачиваемости	145
4.3.2. Влияние давления на формирование микроструктурной смачиваемости	146
4.3.3. Электрические свойства насыщенного пласта.....	149
4.3.4. Ядерно-магнитный резонанс и смачиваемость	150
Список литературы, использованной в Главе 4.....	151

Раздел III. Экспериментальные исследования закономерностей структурной смачиваемости пластовых систем

Глава 5. СУЩЕСТВУЮЩИЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ	155
5.1. Параметры смачивания и способы их определения.....	155
5.5.1. Метод измерения контактного угла смачивания ..	158
5.5.2. Краевой угол на фрактальной поверхности.....	162
5.5.3. Измерение контактного угла смачивания по методике К.И. Багринцевой и Т.С. Преображенской	166
5.5.4. Метод Амотта	168
5.5.5. Метод Тульбовича.....	171
5.5.6. Стандартизированный метод США–USBM. Комбинированный метод USBM-Амотта.....	173
5.5.7. Метод изотермической сушки	176
5.5.8. Метод капиллярной пропитки	178
5.5.9. Метод полупроницаемой мембраны	179

5.5.10. Метод ядерного магнитного резонанса.....	180
5.5.11. Метод определения адсорбции из водных растворов красителей метиленовой сини (метиленовый голубой).....	181
5.5.12. Определение смачиваемости с помощью растворов электронной микроскопии.....	182
5.5.13. Сравнение метода Амотта (Амотта–Гарвея) и ОСТ 39–180–85.....	185
5.6. Взаимосвязь между различными показателями смачиваемости.....	186
5.7. Взаимосвязь между стандартными показателями смачиваемости США.....	187
5.7.1. Индекс Амотта.....	188
5.7.2. Индекс USBM.....	190
5.7.3. Комбинированные измерения индексов Амотта–USBM.....	191
5.8. Зависимости между коэффициентом гидрофобизации и стандартным показателем смачиваемости (ОСТ 39–180–85).....	193
Список литературы, использованной в Главе 5.....	198
Глава 6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ СМАЧИВАНИЯ В НЕФТЕГАЗОВЫХ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМАХ.....	202
6.1. Электростатика в системах пластовая нефть/пластовая вода/порода.....	204
6.2. Определение кислотного и щелочного числа.....	208
6.3. Зависимость между соотношением щелочь/кислота, изоэлектрической точкой и смачиваемостью.....	213
6.4. Электрические свойства межфазных поверхностей.....	215
6.5. Экспериментальные исследования электрических свойств межфазных поверхностей.....	221
Список литературы, использованной в Главе 6.....	230

Раздел IV. Влияние смачиваемости на нефтеизвлечение при разработке месторождений

Введение в проблему.....	234
Глава 7. ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ НА ЗАВОДНЕНИЕ ПЛАСТОВ	241
7.1. Смачиваемость и относительная проницаемость.....	243
7.1.1. Смачиваемость и относительная проницаемость в однородно смачиваемой среде	243
7.1.2. Смачиваемость и относительная проницаемость в неравномерно увлажненной среде.....	247
7.2. Влияние микроструктурной смачиваемости на характеристики заводнения	251
7.2.1. Влияние микроструктурной смачиваемости на относительную фазовую проницаемость.....	254
7.3. Смачиваемость и движение водной фазы при заводнении	255
7.4. Влияние смачиваемости на коэффициент нефтеотдачи	259
7.4.1. Однородно-смачиваемая среда	259
7.4.2. Неоднородно-смачиваемые системы	266
7.4.3. Смешанно-смачиваемые системы	268
7.4.4. Частично-смачиваемые системы	271
Список литературы, использованной в Главе 7.....	272
Глава 8. ПОВЫШЕНИЕ НЕФТЕОТДАЧИ ПУТЕМ РЕГУЛИРОВАНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ ПЛАСТОВ	277
8.1. Смачиваемость разрабатываемых пластов	277
8.2. Физико-технологические принципы регулирования смачиваемости пластовых систем	280
8.3. Закачка слабоминерализованных вод как метод повышения нефтеотдачи пласта	282
8.4. Механизм вытеснения нефти при закачке слабоминерализованной воды.....	287
8.5. Влияние структуры и подвижности остаточной нефти на эффективность слабоминерализованного заводнения.....	300

8.6. Закачка слабоминерализованных вод как третичный метод повышения нефтеотдачи	316
8.7. Влияние природной и техногенной микроструктуры на эффективность повышения нефтеотдачи путем закачки слабоминерализованных растворов	320
8.8. Регулирование смачиваемости пласта путем закачки химически активных реагентов	333
8.9. Использование коллоидных частиц железа в воде для изменения смачиваемости внутрипоровой поверхности	340
Список литературы, использованной в Главе 8.....	347

ПРЕДИСЛОВИЕ

Явления смачивания известны человечеству с древних времен. Свойства воды впитываться и отталкиваться от поверхностей нашли практическое применение сначала в сельском хозяйстве, затем в ремесленном деле и промышленности. Развитие науки и промышленности предопределило возрастающий интерес к изучению явлений смачивания.

В нефтегазовой отрасли проблема смачивания стала также приоритетной, так как добыча углеводородов неразрывно связана со смачивающими свойствами воды. Влияние смачивания на характер обводнения скважин исследовалось ведущими учеными с середины двадцатого века. Однако многообразие физико-геологических явлений, формирующих смачиваемость коллекторов нефти и газа и их взаимное влияние затрудняло создание научно обоснованных способов учета и регулирования смачивания пласта при добыче нефти и газа.

В последние десятилетия успешно развиваются инновационные технологии регулирования смачивания путем физического и физико-химического воздействия на продуктивные пласты. Внедрение этих технологий позволяет повысить углеводородоотдачу пласта как при разработке традиционных запасов, так и при освоении трудноизвлекаемых запасов углеводородов. Однако учебной литературы, отражающей современное состояние проблемы, практически, нет. Имеющиеся сведения о смачивании нефтегазовых пластовых систем носят фрагментарный характер и не дают представления о важнейших характеристиках межфазных взаимодействий, влияющих на процессы нефтегазоизвлечения.

В книге рассмотрены основные положения и базовые идеи, лежащие в основе оценки, учета и регулирования смачивания пластовых систем. Учитывая учебный характер издания, авторы включили в содержание книги значительную часть классического материала, необходимого для понимания явления смачивания и использования этого явления в промысловой практике.

При написании учебного пособия-монографии перед авторами стояли двоякая задача: довести до читателя современные представ-

ления о процессах, формирующих смачиваемость реальных нефтегазовых пластовых систем и дать наиболее полную картину оценки и использования смачивания в нефтепромысловом деле.

Следует отметить, что авторам удалось успешно решить эти две довольно сложные задачи. При этом в книге рассмотрены не только способы оценки смачивания коллекторов нефти и газа, описанием которых обычно ограничиваются многие опубликованные ранее книги по нефтепромысловому делу, но и осветить широкий спектр проблем, возникающих при изучении, учете и регулировании смачиваемости пласта.

Круг рассмотренных в книге вопросов чрезвычайно широк. Такому широкому охвату, несомненно, способствовала научная деятельность авторов на протяжении последних тридцати лет. Авторы известны научной общественности своими оригинальными научными публикациями и выступлениями.

Нет смысла кратко пересказывать содержание книги: оно хорошо отражено в оглавлении, из которого читатель легко может уяснить спектр проблем, рассмотренных в книге. Отметим лишь то, что в каждой главе затронуты как фундаментальные, так и прикладные аспекты проблемы. Каждая глава включает список основных публикаций по обсуждаемой в ней проблеме. Несомненным достоинством книги является большое число иллюстраций, способствующих наглядному представлению рассматриваемых явлений.

Книга дает читателю системное представление о единстве и разнообразии геолого-физических механизмов смачивания в нефтегазовых пластовых системах.

Представленная книга «Смачиваемость нефтегазовых пластовых систем» позволит студентам и аспирантам ознакомиться с основами и современным состоянием проблем смачивания в нефтегазовом деле. Книгу с интересом прочтут инженерные и научные работники, постоянно сталкивающиеся с неординарностью и разнообразием природных и техногенных нефтегазовых пластовых систем.

*Ермилов Олег Михайлович,
академик РАН*

ВВЕДЕНИЕ

Смачиваемость влияет на нефтегазоконденсатоотдачу пласта, виды зависимостей относительных фазовых проницаемостей и капиллярного давления от насыщенности, а также на остаточное водо- и нефтенасыщение, электрические и геолого-технологические свойства пласта.

Существует множество методов воздействия на нефтегазовый коллектор с целью увеличения притока углеводородного сырья. Но какой бы метод ни использовался, возникает задача по учету и управлению смачиваемостью пород-коллекторов. Смачиваемость внутрипоровой поверхности породы является важным параметром, от которого зависят основные показатели разработки любого месторождения: дебит нефти, газа, воды, обводненность, водо-нефтяной и газонефтяной факторы, текущая и накопленная добычи нефти, газа и воды, коэффициент нефтеизвлечения, остаточные запасы, распределение насыщенностей флюидами и давления в залежах. Игнорирование влияния поверхностных свойств коллектора приводит к нежелательным последствиям при добыче углеводородов, таким как опережающая обводненность добываемой продукции, высокое содержание остаточной нефти в пласте, и, как следствие, низкая выработка углеводородов, сопровождающаяся значительными экономическими потерями компаний.

Эффективное решение задач оценки фильтрационно-емкостных свойств пласта, моделирования двухфазной фильтрации, определения коэффициента извлечения нефти, обоснования технологий воздействия на пласт и призабойную зону неразрывно связаны с проблемой воссоздания в лабораторных условиях смачиваемости, адекватной (по своей структуре и свойствам) реальной смачиваемости пласта. Устоявшиеся представления о смачиваемости, заложенные в стандарты и методики определения этого параметра, базировались на исследованиях, проведенных в середине и последней четверти XX века, и в настоящее время нуждаются в уточнении, т.к. основаны на идеализированном понима-

нии смачивания. Таким образом, обоснование новых представлений о смачиваемости и методах ее определения актуально для повышения эффективности разработки залежей нефти и газа.

Смачиваемость породы определяет в значительной степени расположение, течение, и регистрируемый состав нефти, газа и воды на месторождении.

На нефтеотдачу пласта и период времени, за который может быть достигнута запланированная нефтеотдача, существенно влияет характер смачивания пород-коллекторов. Исследователи, подводя итог некоторых важных факторов влияния смачивания на нефтеотдачу, подчеркивают, что большинство пластовых систем не гидрофильны. Это обуславливает особые требования к анализу керна и к воспроизведению реальной смачиваемости пласта в лабораторных условиях [14].

Однако достигнутое теоретическое понимание смачиваемости до сих пор не может обеспечить надежного выбора технологий разработки и прогноза динамики технологических параметров. Нефтенасыщение в пласте представляет процесс частичного замещения пластовой минерализованной воды пластовой нефтью в течение геологического времени. Во время этого процесса нефть приближается к поверхности пород, но остается отделенной от них очень тонкой (обычно <50 нм толщиной) водной пленкой. Хирасаки [13] установил, что смачивание в этих системах будет определяться толщиной водной пленки, которая зависит от равновесия сил в пределах пленки. Эти силы формируют избыточное давление (давление расклинивания), препятствующее дальнейшему истончению пленки. Толщина пленки будет уменьшаться, пока давление расклинивания не будет равно действующему капиллярному давлению [11; 12; 13].

Многие факторы, влияющие на смачиваемость, такие как температура, состав и свойства пластовой воды, начальная водонасыщенность, минеральный состав пород, состав нефти, и т.д. изучались различными специалистами, но результаты их исследований часто противоречили друг другу, что не способствовало выявлению общих закономерностей.

Имеющиеся публикации не позволяют делать сравнения между факторами, влияющими на изменение смачиваемости, так как в экспериментах были использованы неодинаковые методики исследования и материалы.

Препятствовало сравнению результатов изучения смачивания и то, что в различных исследованиях использовалось много разных видов и составов нефтей, минеральных веществ и различных композиций. Заметим, что вариации этих параметров играют ведущую роль в формировании системы смачиваемости. Многие исследователи изучали влияние отдельных фракций, выделенных из нефти на изменение смачиваемости, однако реальный фракционный состав нефтей, как правило, не воспроизводился [4; 15].

Трудность еще и в том, что до сих пор нет стандартного надежного метода для оценки смачиваемости системы, поэтому используются различные методы, и каждый из них имеет свои специфические особенности. Наиболее распространенные количественные методы в США – метод Амотта и метод USBM [3; 10], в России – метод Тульбовича и изотермической сушки.

В последние годы распространились опыты по адгезии углеводородов, так как они обеспечивают быстрые и точные средства для оценки смачиваемости. В опытах по адгезии определяется адсорбируется ли осадок из нефти или он отделяется свободно. Кроме того, некоторые авторы измеряют степень осаждения на различных минеральных поверхностях, чтобы определить характер изменения смачиваемости.

Эксперименты по определению контактных углов и адгезии проводят в поверхностных условиях на гладких, плоских, однородных поверхностях, что принципиально отличает условия проведения этих экспериментов от пластовых условий в коллекторах нефти и газа. Такие эксперименты были проведены на стеклянных пластинах, искусственных песчаных кернах и глинах. Больше всего расхождений в показателях смачиваемости получено на глинах. Эти расхождения авторы объясняли полиминеральным составом глин, хотя глинистые минералы, в относительно небольших количествах, присутствуют в большинстве терригенных

и карбонатных пластов. Они могут покрывать большую площадь внутрипорового пространства и сильно влиять на поверхностные свойства [5; 6; 7; 8; 16].

Смачиваемость определяется комплексом граничных условий силовых взаимодействий в поровом пространстве осадочных пород. Эти условия оказывают доминирующее влияние на движение взаимодействующих элементов в пласте и связаны с нефтевытеснением. Смачиваемость является серьезной нерешенной проблемой в задачах многофазной фильтрации, начиная с миграции нефти от материнских пород и заканчивая усовершенствованными процессами добычи, такими как нагнетание щелочей или попеременное введение CO_2 и воды.

Нагнетание воды широко применяется с середины двадцатого века. В России заводнение – основной способ добычи нефти. Более половины текущей добычи нефти США производится с помощью этой технологии. На протяжении всего этого периода во многих научно-исследовательских работах уделялось внимание эффекту смачиваемости при добыче нефти посредством заводнения. Большая часть знаний о пластах-коллекторах в инженерной практике была основана на предположении о гидрофильности коллекторов: считалось, что они хорошо впитывают воду, т.е. в пласте порода сохраняет способность впитывать воду при наличии в ней нефти. Подразумевалось, что нефть не влияет на смачиваемость, а основное влияние оказывает сама порода.

Обоснованием доминирующего положения о гидрофильности коллектора служила гипотеза о том, что вода изначально присутствовала в пластовой ловушке и сохранялась в порах в результате действия капиллярных сил, и в виде пленок на поверхности пор, занятых нефтью, в то время как нефть мигрировала и накапливалась в коллекторе. Также это наблюдалось при лабораторном анализе кернов, но приписывалось дефектам и погрешностям, связанным с отбором и исследованием кернов. Большинство экспериментов проводилось с гидрофильным, очищенным от нефти и газа керном, так как это давало результаты, эквивалентные тем, которые получали при исследовании гидрофильных, хорошо впи-

тывающих воду коллекторов. Примерами таких измерений являются лабораторное нагнетание воды, определение зависимости электрического сопротивления от коэффициента водонасыщенности, измерение капиллярного давления для определения насыщенности пласта реликтовой водой и т.д. Однако специальные исследования влияния свойств пластовой нефти на смачиваемость пласта наглядно продемонстрировали положения о том, что большинство пластов имеют смачиваемость, отличную от чисто гидрофильной. Этот вывод способствовал возрождению интереса к исследованиям, связанным с измерением пластовой смачиваемости и определением ее влияния на добычу нефти, особенно при использовании технологии нагнетания воды [9].

Определение пластовой смачиваемости и ее влияния на добычу нефти осуществляется методами, которые включают в себя исследование образцов керна и называются расширенным анализом смачиваемости керна.

Пластовая смачиваемость. Деление коллекторов на водонасыщенные и нефтенасыщенные является упрощением. Существуют два общепринятых в США метода определения смачиваемости, основанные на распределении фаз в системе порода/солевой раствор/нефть: модифицированный тест Амотта и тест Горного Бюро США [3; 10].

Каждый метод зависит от измерений водонасыщенности и капиллярного давления или условий притока и расхода (для определения масштаба смачиваемости). Эти испытания показали, что пластовая смачиваемость может охватывать широкий диапазон состояний, которые варьируются от сильно гидрофильных до сильно гидрофобных. В пределах этого диапазона существуют сложные состояния смешанной насыщенности теми или иными флюидами, но чаще всего мы имеем дело или с преимущественно водонасыщенными, или с нефтенасыщенными пластами [14].

В России максимальный объем исследований смачивания был проведен по методу Тульбовича (ОСТ 39-180-85) и по методу изотермической сушки [2]. Проведенные исследования также продемонстрировали негидрофильный характер смачивания как терригенных, так и карбонатных пластов.

Определяющее влияние смачивания на технологические процессы нефтегазоотдачи требует наличия специальной учебной и научной литературы по этим вопросам. Однако в России такая учебная литература отсутствует. Предложенное учебное пособие является первым опытом обеспечения учебного процесса подготовки широкого круга специалистов в области нефтегазового дела. Авторами также был подготовлен учебно-методический комплекс, где рассматриваются вопросы смачивания [1].

Список литературы, использованной во Введении

1. Михайлов Н.Н. Учебно-методический комплекс дисциплины Физикохимия и методы анализа флюидосодержащих структур. Модуль: «Поверхностные явления в системе: пласт и насыщающие его флюиды. Структурная смачиваемость нефтегазовых пластовых систем», М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2012. 52 с.

2. Михайлов Н.Н., Ермилов М.О., Сечина Л.С. Экспериментальное исследование смачиваемости и анализ ее влияния на фильтрационно-емкостные свойства продуктивных коллекторов Неокомской залежи Ново-Уренгойского и Ямбургского месторождений, Новосибирск, издательство Сибирского отделения Российской академии наук, 2012. 58 с.

3. Amott E. Observations Relating to the Wettability of Porous Rock; Trans., AIME, v. 216, 1959. p. 156–62.

4. Buckley J.S. et al. Characterization of Crude Oil Wetting Behavior by Adhesion Tests "SPEIDOE 20263 presented at the 1990 SPEIDOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, April 22–25.

5. Buckley J.S. et al. Wetting Alteration by Brine and Crude Oil: From Contact Angles to Cores // SPE 30765 presented at the 1995 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, October 22–25.

6. Buckley J.S., Takamura K., Morrow N.R. Influence of electrical surface charges on the wetting properties of crude oils // SPE Reservoir Evaluation and Engineering, vol. 4, 1989. P. 332–340.

7. Clementz D.M. Alteration of Rock Properties by Adsorption of Petroleum Heavy Ends: Implications for Enhanced Oil Recovery // Proc., 3RD Joint SPE/DOE Symp., England, Oil Recov., Tulsa, Okla, Apr. 4–7, S. 1.1, 1982. p. 131–138.

8. Cuiec L. «Rock/Crude-Oil Interactions and Wettability: An Attempt to Understand Their Interrelation», SPE 1321 1 presented at the 1984 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Sept 16–19.

9. Cuiec L. «Evaluation of Reservoir Wettability and Its Effect on Oil Recovery», *Interfacial Phenomena in Oil Recovery*, N.R. Morrow (ed.), Marcel Dekker, New York City, 1990. p. 319–75.

10. Donaldson E.C., Thomas R.D. and Lorenz P.B. Wettability determination and its effect on recovery efficiency // *SPE Reservoir Eng.* № 3, 1969. p. 13–20.

11. Hirasaki G.J. Shape of Meniscus / Film Transition Region. *Interfacial Phenomena in Oil Recovery*, N.R. Morrow (ed.), Marcel Dekker Inc., New York City (1990) 77.

12. Hirasaki G.J. Thermodynamics of Thin Films and Three-Phase Contact Regions. In *Interfacial Phenomena in Petroleum Recovery*, ed. N.R. Morrow, Chap. 2. New York City: Marcel Dekker, 1991.

13. Hirasaki G.J. Wettability: Fundamentals and Surface Forces // *JPT* (June 1991) 217; *Trans., AIME*, 291.

14. Morrow N.R. Wettability and Its Effect on Oil Recovery // *JPT*. (December 1990) 1476; *Trans., AIME*, 289.

15. Speight James G. *The Chemistry and Technology of Petroleum* // Marcel Dekker, Inc., 1991.

16. Wolcott, J.M. et al., «Investigation of Crude-Oil/Mineral Interactions: Factors Influencing Wettability Alteration», *SPE Advanced Technology Series*, April 1993. p. 17–126.

Раздел I

КЛАССИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМАЧИВАНИЯ ПРОСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Глава 1. Физика и химия простых минеральных поверхностей

Процессы, протекающие на границе твердое тело – жидкость, проявляются в таких явлениях, как смачивание и растекание. **Смачиванием** называют поверхностное явление, наблюдаемое при контакте жидкости с твердым телом в присутствии третьей фазы – газа или другой жидкости, которая не смешивается с первой. Различают два основных случая смачивания.

1. *Смачивание при полном погружении твердого тела в жидкость (иммерсионное смачивание)*, в котором участвуют только две фазы – жидкость и твердое тело. Иммерсионное смачивание реализуется при полном погружении твердого тела в жидкость, а также в других случаях, когда образуется граница раздела твердое тело – жидкость, и характеризует относительное взаимодействие жидкой фазы с твердой поверхностью.

2. *Контактное (избирательное) смачивание*, в котором помимо контакта жидкости с твердым телом контактирует третья фаза – газ или другая жидкость.

Растекание является предельным (максимальным) случаем смачивания. Растекание происходит в результате взаимодействия (соприкосновения) тел, строение молекул которых похоже [1].

Характер смачивания определяется, прежде всего, физико-химическими взаимодействиями на поверхности раздела фаз, которые участвуют в смачивании. Интенсивность этих взаимодействий при иммерсионном смачивании характеризуется теплотой смачивания. Характеристикой избирательного смачивания явля-

ется величина краевого угла (рис. 1.1) – угла между поверхностями жидкости и твердого тела на границе с окружающей средой или отношение теплоты смачивания твердого тела жидкостями, различными по своей молекулярной природе (полярная и неполярная) (формула № 1.1).

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}} \quad (1.1)$$

где $\sigma_{2,3}$ – межфазное натяжение между твердой поверхностью и нефтью; $\sigma_{1,3}$ – межфазное натяжение между твердой поверхностью и поверхностью капли воды; $\sigma_{1,2}$ – межфазное натяжение между поверхностью капли воды и нефтью; θ – угол смачивания. При $\theta=0^\circ$ – полное смачивание, при $\theta=180^\circ$ – полное несмачивание.

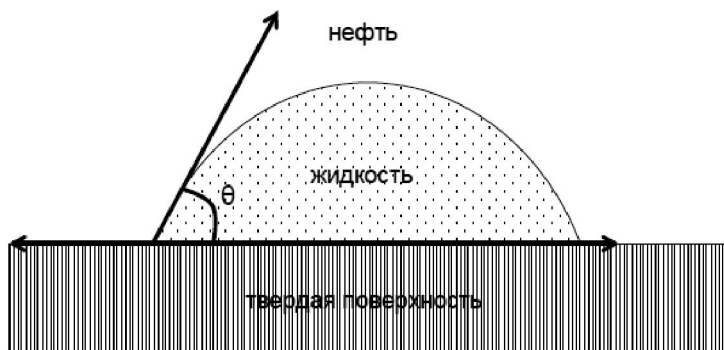


Рис. 1.1. Краевой угол смачивания θ при избирательном смачивании

Термин **избирательное смачивание** был предложен академиком П.А. Ребиндером, в фундаментальных исследованиях которого были изучены его основные особенности [2]. Им также был обнаружен и изучен порядковый гистерезис – различие краевых углов избирательного смачивания в зависимости от порядка соприкосновения двух жидкостей с поверхностью твердого тела. В дальнейшем многие идеи П.А. Ребиндера получили свое развитие при исследовании гистерезисных эффектов и влиянии поверхностно-активных веществ на процессы смачивания [31], [6].

При исследовании процессов взаимодействия жидкостей с поверхностью твердого тела и характера их совместной фильтрации в пористой среде наиболее значительными параметрами являются: краевой угол смачивания, поверхностное натяжение, капиллярное давление и гистерезис смачивания. Большой вклад в развитие представлений об этих процессах внесли многие известные советские и российские ученые, в том числе Б.Д. Сумм, Н.В. Чураев, Б.В. Дерягин, А.Д. Зимон, В.Ю. Пентин, В.Д. Соболев и др.

Механизмы этих процессов контролируются изменениями свободной энергии и величинами краевых углов на границах раздела фаз. Важной особенностью процессов, протекающих на границах раздела твердое тело – жидкость, является зависимость характеристик этих процессов как от физико-химических микроскопических явлений, так и от макрохарактеристик поверхностей разделов контактирующих фаз. При контакте жидкости с твердой поверхностью физико-химические явления в системе будут зависеть не только от химического состава контактирующих фаз, но и во многом будут определяться микро- и макрохарактеристиками твердых поверхностей.

Для анализа особенностей проявления микро- и макроэффектов на границах разделов фаз условно можно разделить изучаемые твердые поверхности на простые и сложные. В первом приближении в качестве природных простых поверхностей логично рассматривать поверхности природных кристаллов, которые визуально воспринимаются как гладкие поверхности (рис. 1.2).

Однако более детальный анализ показывает, что даже визуально гладкие поверхности кристаллов не являются идеально гладкими поверхностями, а характеризуются структурной и энергетической неоднородностью, проявляющейся на микромасштабе (рис. 1.3).

Таким образом, деление кристаллических поверхностей на простые и сложные не является строгим, но оно очень полезно для понимания физики процессов, протекающих на границах разделов фаз. Геометрическая конфигурация поверхности большин-

ства твердых тел не отвечает состоянию термодинамического равновесия и требует специального описания. Одной из основных проблем при описании поверхности твердого тела и физики поверхностных явлений является проблема определения поверхностного натяжения твердых тел [9]. Эту характеристику можно рассчитать косвенно, но фактически нельзя непосредственно измерить.



Рис. 1.2. Природные простые минеральные поверхности: поверхности кристаллов (доломит)

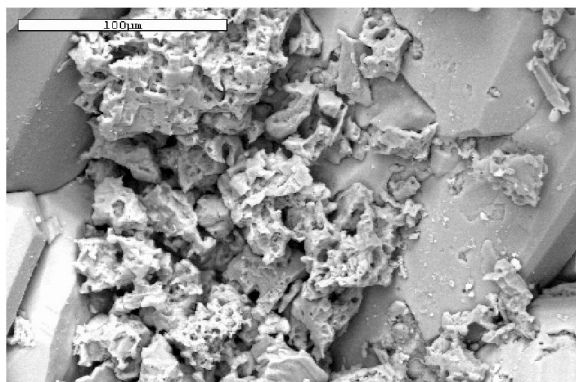


Рис. 1.3. Природные минеральные поверхности в микромасштабе (доломит в микромасштабе)

1.1. Энергетическая характеристика простых минеральных поверхностей

В отличие от жидкостей, которые быстро формируют поверхность, исходя из принципов равновесной конфигурации, твердые поверхности не могут быть охарактеризованы одинаковым во всех направлениях поверхностным натяжением.

Свободная поверхностная энергия является величиной переменной и будет меняться от одного участка поверхности к другому, и от одной точки поверхности к другой.

Предположим, что поверхностное натяжение может быть разложено по двум взаимно перпендикулярным направлениям и что эти составляющие можно записать как γ^1 и γ^2 . Если площадь поверхности возрастает на dA_1 и dA_2 , как показано на рис. 1.4, то для анизотропного твердого тела общий рост свободной энергии задается [17] обратимой работой против напряжений γ^1 и γ^2 . Таким образом,

$$d(AF^s)_{T,V,n} = \gamma^1 dA_1 + \gamma^2 dA_2, \quad (1.2)$$

где F^s – свободная энергия единицы поверхности. Если $\gamma^1 = \gamma^2 = \gamma$, то

$$\gamma = \frac{d(AF^s)_{T,V,n}}{dA} = F^s + A \left[\frac{dF^s}{dA} \right]_{T,V,n}. \quad (1.3)$$

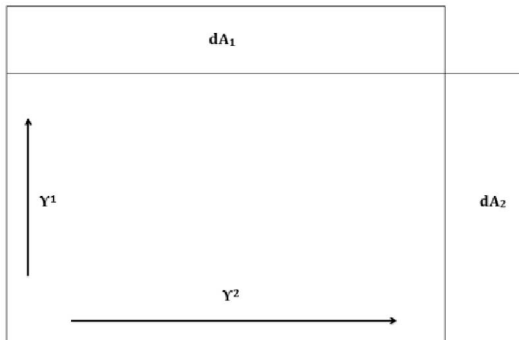


Рис. 1.4. Разложение поверхностного натяжения анизотропного твердого тела на составляющие по двум направлениям

Последнее выражение может быть получено для изотропного твердого тела также из уравнения (1.4).

Свободная энергия для открытой системы может быть записана как

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.4)$$

и при постоянных T , V и n получаем (1.5) и затем (1.6)

$$\gamma = \left(\partial F / \partial A \right)_{T, V, n}; \quad (1.5)$$

$$dF = d(F^s A) = F^s dA + AdF^s. \quad (1.6)$$

Однако для твердого тела, как правило, $dF^s / dA \neq 0$; фактически равенство возможно только для гомотатической (идеально кристаллической) поверхности [8]. Следовательно, $F^s = \gamma$, если только поверхность достигает некоторого однородного равновесного состояния, а во всех других случаях между F^s и γ , а также между их равновесными значениями существует различие [26, 3]. Поэтому нет достаточных оснований называть γ удельной поверхностной свободной энергией [3, 30].

Эта проблема может также иметь дальнейшие следствия. Если мы проинтегрируем уравнение (1.4) при условии постоянства T и V , то

$$F = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i \quad \text{или} \quad (1.7)$$

$$F^s = \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i \quad (1.8)$$

Таким образом, если условия идеальной поверхности могут быть сохранены и $dF^s / A = 0$, то должно быть также справедливо $\sum_i \mu_i \Gamma_i = 0$.

Из-за невозможности непосредственного измерения поверхностного натяжения твердых тел естественным способом анализа являются расчетные схемы, которые учитывают различие положения ионов на поверхности и в объеме твердого тела. Схема релаксационных процессов в приповерхностном слое была дана

Фервеем [26]. Он на примере кристаллов хлористого натрия принял период объемной решетки равным $0,281$ нм и заключил, что во внешнем слое ионы хлора сдвинуты относительно положения, предсказываемого идеальным расположением, и находятся на расстоянии $0,286$ нм от лежащей под ними плоскости идеального объемного кристалла, а ионы натрия сдвинуты вглубь и находятся на расстоянии $0,266$ нм от той же плоскости, как это показано на рис.1.5. Таким образом, слои внешних ионов хлора и натрия отстоят друг от друга на $0,020$ нм, образуя тем самым поверхностный двойной слой. Этот разностный эффект является результатом того, что большие отрицательные ионы поляризуются сильнее, чем малые положительные, вследствие чего в ионе хлора возникает бóльший электрический дипольный момент, чем в ионе натрия. В результате внешние ионы хлора будут перемещаться так, чтобы расстояние от положительного конца диполя до слоя ионов натрия увеличилось, а расстояние от отрицательного конца

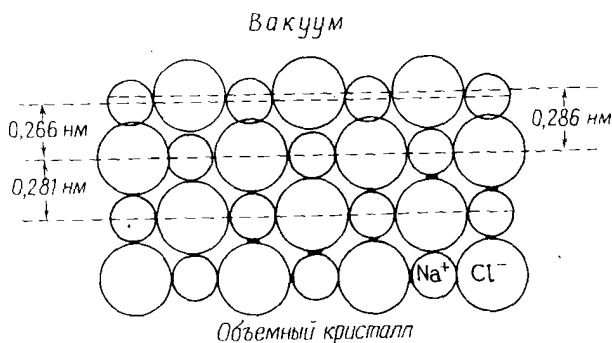


Рис. 1.5. Модель однослойной релаксации хлорида натрия по Фервею

По-видимому, нелогично предполагать, что будет релаксировать только внешняя плоскость; фактически должно смещаться большее число слоев. Venson G.C. et al. [43; 44; 45; 46], исследуя релаксацию поверхностей кристаллов галогенидов щелочных металлов, показали, что пять внешних слоев всегда существенно смещены от положения в идеальном кристалле и что кристалл

можно рассматривать как идеальный, начиная только с шестого от поверхности слоя [16].

В расчетах принято, что по сравнению с межплоскостным расстоянием в объеме кристалла (0,281 нм) ионы Na^+ внешнего слоя сдвинуты вглубь на 0,015 нм, а ионы хлора наружу на 0,005. Размеры окружностей приблизительно пропорциональны ионным радиусам.

Метод расчета, в котором используются численные методы минимизации общей энергии системы, допускает перемещение ионов в пяти внешних слоях к новым равновесным положениям. Энергия взаимодействия двух ионов и выражается как [3,4].

$$u_{ij} = u_{ij}^0 - e_i (r_{ij} \mu_j) r_{ij}^{-3} + e_j (r_{ij} \mu_i) r_{ij}^{-3} - 3 (r_{ij} \mu_i) (r_{ij} \mu_j) r_{ij}^{-5} + (\mu_i \mu_j) r_{ij}^{-7}, \quad (1.9)$$

$$u_{ij}^0 = e_i e_j r_{ij}^{-1} - c_{ij} r_{ij}^{-6} - d_{ij} r_{ij}^{-8} + b_{ij} \exp(-r_{ij} / \rho), \quad (1.10)$$

где e и μ – заряд и дипольный момент соответственно; r_{ij} – вектор положения иона i относительно иона j ; u_{ij}^0 (см.(1.10)) – потенциальная энергия по Борну–Майеру, представляющая собой сумму кулоновской, Ван-дер-Ваальсовой и отталкивающей составляющих. Другие члены уравнения (1.9) – это энергии заряд-дипольного и диполь-дипольного взаимодействий, возникающие при поляризации ионов, а экспоненциальный член, включающий параметр жесткости ρ , – энергия отталкивания. Поскольку площадь, занимаемая парой ионов на поверхности, составляет $2a^2$, где a – наименьшее расстояние между соседями в объеме кристалла, поправка для расчета поверхностной энергии по сравнению с энергией идеального кристалла будет равна

$$\Delta\sigma_{(100)} = \Delta U_{\min} / 2a^2, \quad (1.11)$$

где ΔU_{\min} – уменьшение энергии кристалла за счет релаксации. Таким образом, истинную поверхностную энергию можно соотнести с энергией идеального кристалла $\sigma_{(100)}^0$, допуская релаксацию пяти внешних слоев

$$\sigma_{(100)} = \sigma_{(100)}^0 + \Delta\sigma_{(100)} = 210,9 - 107,4 = 103,5 \text{ мДж/м}^2. \quad (1.12)$$

Влияние увеличения числа релаксирующих слоев на расчет поверхностной энергии можно видеть из рис. 1.6.

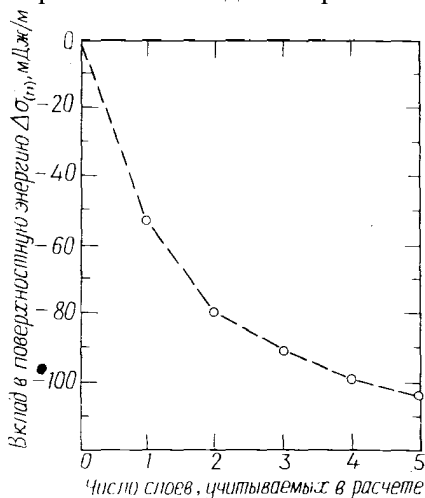


Рис. 1.6. Зависимость поверхностной энергии $\Delta\sigma_{(100)}$ для грани (100) NaCl от числа слоев, в которых предполагается релаксация

Данные (Benson G.C. et al.) [43; 44; 45; 46] по изменению положения ионов в случае, когда пять внешних слоев предполагаются релаксирующими, представлены на рис. 1.7. Наиболее существенно то, что смещение ионов хлора от поверхности увеличивается по мере ее удаления от объема кристалла, в то время как направление смещения меньших по размеру ионов натрия меняется. Степень беспорядка или искажения, фактически создаваемая на поверхности в результате релаксационных процессов, может быть легко прослежена на рис. 1.8, на котором кружочки обозначают приблизительные соотношения ионных радиусов в объеме кристаллита. Из величины $\Delta\sigma_{(100)}$ и положения сдвигов на рис. 1.8 можно заключить, что *кристаллические поверхности должны в значительной степени отличаться от плоскостей в объеме кристалла, и это должно вносить существенные измене-*

ния в поверхностные свойства, предсказанные на основе геометрии идеальных кристаллов.

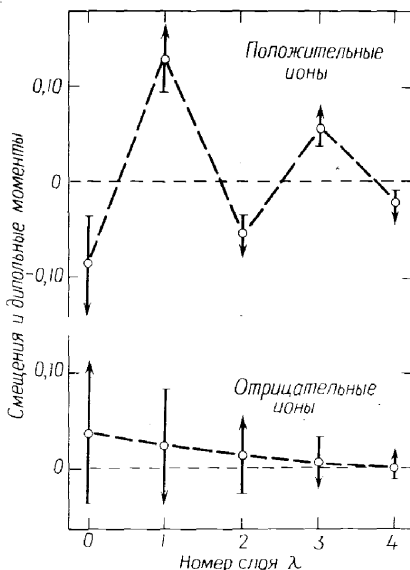


Рис. 1.7. Схема равновесной конфигурации первых пяти слоев грани (100) NaCl

Смещения выражены в единицах \AA (ангстрем). Положительная величина смещения означает, что частица движется наружу по нормали от поверхности. Направления и величины дипольного момента (в дебаях (Д)) показаны стрелками. Для отрицательных ионов длины стрелок соответствуют $1/10$ дипольного момента

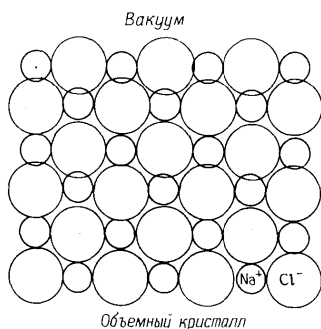


Рис. 1.8. Схема поверхностной релаксации грани (100) кристалла хлорида натрия

1.2. Виды несовершенства и неоднородности простых минеральных поверхностей

Простые природные поверхности типичны для природных кристаллов, входящих в состав горных пород. Это кристаллы кварца SiO_2 , кальцита CaCO_3 , галита NaCl , ангидрита $\text{Ca(SO}_4)$ и др. Однако кристаллы, образовавшиеся даже в идеальных термодинамических условиях, не обладают идеальными поверхностями.

Как известно, получить идеальный объемный кристалл практически невозможно, точно так же не достижима идеальная поверхность, релаксирующая, как описывалось в предыдущем разделе. Прежде всего такой кристалл не мог бы расти, а реальные кристаллы всегда содержат количество примесей, хотя бы и очень-очень малое. Рассмотрим особенности возможных типов дефектов кристаллических поверхностей и покажем, как они влияют на структуру и характеристики кристалла. Особенности дефектов рассмотрим на примерах поверхностей ионных твердых тел, так как их можно использовать для иллюстрации большинства типов поведений, и реже – другие твердые поверхности, когда это необходимо из-за недостатка данных.

1.2.1. Дефекты ионных кристаллических поверхностей

Поверхность кристаллической ионной решетки может иметь те же типы дефектов структуры, что и объем кристалла. Так, должны существовать поверхностные аналоги дефектов Френкеля и Шоттки, как показано на рис. 1.9 [26].

Можно считать, что дефекты Шоттки получаются на идеальной кристаллической поверхности с вакансиями в узлах решетки, тогда как дефекты Френкеля возникают в результате смещения некоторых ионов (обычно катионов из-за их малого размера) в междоузлия рядом с вакансиями решетки. Если размеры анионов и катионов одинаковы, то в объеме кристалла преобладают дефекты Шоттки; если же катионы намного меньше, чем анионы,

то образуются дефекты Френкеля, потому что малые ионы могут размещаться в междуузлиях.



Рис. 1.9. Модель поверхности ионного кристалла 1 – 1 в идеальном состоянии содержащей дефекты Шоттки и Френкеля (вид сверху)

На поверхности, как правило, имеется целый ряд решеточных вакансий, поэтому дефекты Шоттки должны образовываться относительно легко, хотя вакансии на поверхности могут захватить ион из приповерхностного слоя. Последующая релаксация, вероятно, сглаживает различия между понятиями «на поверхности» и «под» ней. Также могут легко возникнуть и поверхностные дефекты Френкеля, тем более что поверхностная релаксация и релаксационные явления сглаживают различия между этими двумя типами дефектов. Например, находится ли внешний слой ионов натрия (рис. 1.9) в междуузлиях или это только отклонения, являющиеся дефектами структуры? Такие вторичные релаксационные процессы вблизи поверхностных дефектов, в сущности, не изучены для ионных кристаллов, но имеются некоторые интересные результаты для кристаллов инертных газов.

Barton J.J., Jura G. [39; 41; 42] приняли весьма простую модель для представления поверхности кристаллов аргона. Они предположили, что можно пренебречь всеми квантовыми эффектами и рассматривать только потенциальную энергию. Общий потенциал взаимодействия определялся как сумма парных взаимодействий и описывался уравнением потенциала Леннарда–Джонса:

$$U = A/d^{12} - B/d^6 \quad (1.13),$$

где d – расстояние между парами атомов. Поверхностная релаксация кристаллов аргона предварительно исследовалась

Barton J.J., Jura G. [42]; в качестве базовой они использовали релаксирующую структуру, уже изученную ими. Максимальное дополнительное смещение, возникающее относительно нее при добавлении атома аргона на поверхность, всегда было меньше 2% межатомного расстояния и изменяло энергию взаимодействия добавленного атома от 5,669 до 5,720 кДж/моль. Относительные смещения атомов аргона показаны на рис. 1.10. Характер поведения оказался фактически тем же, что и полученный в расчетах релаксации в объемах кристаллов аргона.

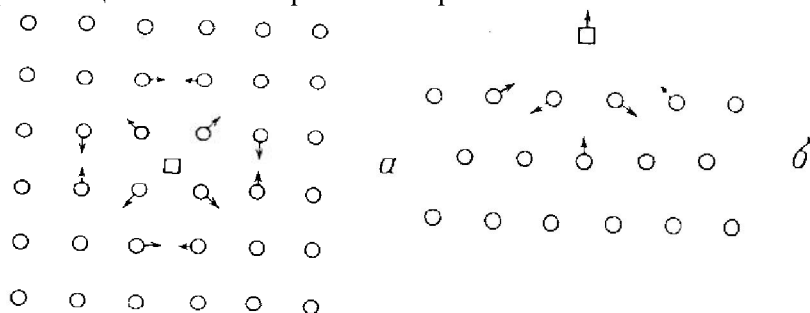


Рис. 1.10. а – схема релаксации поверхностного слоя кристалла аргона с дополнительным атомом аргона (изображен квадратом над плоскостью поверхности)

Стрелки показывают направления смещения от нормальных положений (вид сверху); **б** – схема поверхностной релаксации (вид сбоку). Barton J.J., Jura G., 1967

Эти авторы исследовали также эффект возникновения вакансий или дефекта Шоттки на поверхности и нашли, что смещения имеют аналогичные значения (рис. 1.11). Рассчитывая свободную энергию Гиббса (в Дж/моль) для образования одного моля вакансий, они получили $\Delta G = 5171 - 14,99T$, когда рассматривалась вторичная релаксация около вакансии, и $\Delta G = 5322 - 14,99T$, когда она не рассматривалась. Это означает, что при температуре плавления аргона существует одна вакансия на 300 мест идеальной грани (100) поверхности, или $2 \cdot 10^{16}$ вакансий на 1 м^2 поверхности. Таким образом, они заключили, что хотя кажущийся беспорядок вокруг дефекта любого типа невелик, изменение соот-

ветствующей энергии заметно, и, следовательно, в расчетах поверхностных свойств этим нельзя пренебрегать.

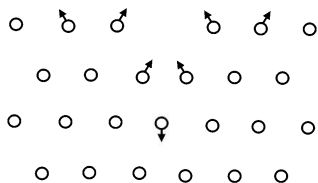


Рис. 1.11. Схема сечения кристалла аргона (вид сбоку), показывающая релаксацию атомов аргона вблизи поверхностной вакансии. Стрелки указывают направление смещений
По Barton J.J., Jura G., 1966 [41]

1.2.2. Нестехиометричность кристаллических поверхностей

Нестехиометричность – весьма распространенное явление, особенно среди оксидов металлов. Фактически она присутствует в большинстве используемых материалов и иногда ответственна за определенные их свойства. Например, оксид титана (IV) часто находится в формах, обедненных кислородом; найдено, что формула для обеих форм кристаллов – рутила и анатаза – может быть записана как $TiO_{1,9-2,0}$. Это позволяет предположить, что дефекты Шоттки должны находиться в объеме кристалла и, весьма вероятно, на поверхности или достаточно близко от нее, чтобы локально изменить поверхностную энергию. Вернемся снова к образцу хлорида натрия из главы 1.1. Из рис. 1.8 очевидно, что возникновение дефекта Шоттки в поверхностных слоях будет значительно изменять поверхностную энергию из-за смещения ионов вблизи дефекта. Нет причин полагать, что поведение других ионных соединений в этом отношении будет качественно иным, хотя количественная сторона, конечно, будет отличаться. Таким образом, поверхностные свойства большинства кристаллов TiO_2 , скажем, рутила, зависят от наличия дефектов Шоттки.

У низшего оксида титана (II) проявляются в заметной степени эффекты нестехиометричности [26]. Это соединение имеет простую кубическую структуру в необычной области составов

$\text{TiO}_{0,69-1,33}$ и устойчиво во всем интервале температур выше 900°C . Оно имеет очень высокую концентрацию дефектов Шоттки; составы, отличающиеся по стехиометрии от TiO , обладают полупроводниковыми свойствами. Сам оксид TiO проводит ток по ионному механизму, но 15% его катионных и анионных узлов вакантны. В то же время у оксида $\text{TiO}_{1,33}$ заняты только 74% катионных и 98% анионных узлов, и, следовательно, он ведет себя как полупроводник p -типа. С другой стороны, в $\text{TiO}_{0,69}$ ионы металла занимают 96% узлов, а ионы кислорода – только 66%; в результате этот оксид является полупроводником n -типа.

Обычно рассматриваются [15; 16] четыре типа нестехиометрических решеток. В *типе I* металл присутствует в избытке за счет анионных вакансий; электронейтральность сохраняется благодаря захвату электронов вакансиями. В *типе II* избыток металла обусловлен межузловыми ионами металла; электронейтральность сохраняется благодаря захвату электронов в окрестности ионов металла. Это, очевидно, то же самое, что и дефекты Френкеля, но только отсутствуют вакансии ионов металла. *Тип III* характеризуется тем, что дефицит металла обусловлен катионными вакансиями. Электронейтральность сохраняется благодаря переходу некоторых ионов металла в более высокую степень окисления. Все эти типы показаны на рис. 1.12.

Присутствие некоторых из этих типов дефектов в приповерхностных слоях может приводить к *локальным изменениям поверхностной энергии*; их наличие во внешнем слое заслуживает дальнейшего рассмотрения. В то время как присутствие дефектов типов I и III, которые могут вызывать существенную локальную релаксацию, можно легко предвидеть, однако возможность обнаружения дефектов типов II и IV гораздо менее вероятна. В двух последних случаях следует ожидать, что релаксационные процессы будут приводить к выделению межузлового иона в положение выше внешней грани, как это показано на рис. 1.13. Затем должна произойти следующая релаксация положений, показанных на рисунке. В результате новое состояние будет обладать меньшей энергией, чем в присутствии дополнительного иона в поверхностном слое. Эти новые положения на рисунке не представлены.

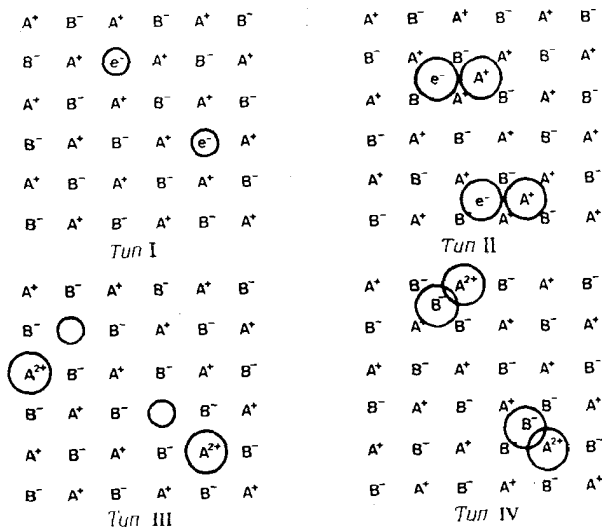


Рис. 1.12. Типы дефектов в нестехиометрических решетках

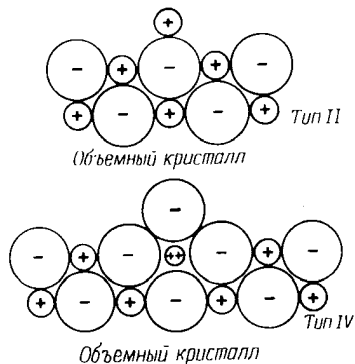


Рис. 1.13. Возможная перестройка дефектов типов II и IV, уменьшающая энергию поверхности (электрон в междузлии для типа II не показан)

Присутствие таких дефектов на поверхности имеет отношение к гетерогенному катализу, который полностью определяется поверхностными явлениями. Измерения объемной электропроводности также показывают, что именно дефекты являются причиной полупроводимости, отмеченной ранее. В этом случае значения полупроводимости находятся в интервале $10^{-5} - 10^{-9}$ см/Ом

(ср. с интервалом 10^{-3} – 10^{-5} см/Ом для металлов); установлено, что проводимость с ростом температуры увеличивается. Дефекты типов I и II вызывают полупроводимости *n*-типа, где носителями тока являются электроны, а дефекты типов III и IV – полупроводимость *p*-типа, где проводимость обусловлена существованием положительных «дырок».

При температурах выше температуры Таммана ($\sim 0,5T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления в градусах Кельвина) [3; 4] ионы и электроны подвижны и происходит перемещение ионов в межузлиях и их узлов в соседние вакансии. Таким образом, при этих температурах увеличение проводимости обусловлено ионной подвижностью.

1.2.3. Примесные ионы в кристаллах

Примесь постороннего иона в узлах решетки кристалла всегда является причиной беспорядка, даже если ион имеет тот же заряд, что и ион решетки. Поскольку одинаково заряженные ионы, например, различных металлов, отличаются друг от друга обычно размерами, поляризуемостью и т.п., они имеют разную энергию взаимодействия в решетке. Так, замена Al^{3+} на Fe^{3+} в кристалле Al_2O_3 будет приводить к некоторой релаксации кристалла; тоже самое справедливо и в случае замещения иона на поверхности. Существуют доказательства того, что концентрации таких дефектов возрастают у поверхности [17]. Если валентность постороннего иона отличается от валентности иона решетки, то эта ситуация очень напоминает нестехиометрические кристаллы. Рис. 1.14 иллюстрирует случай, когда примеси оксидов L_2O и R_2O_3 в оксиде двухвалентного металла MO (L и R – одно- и трехзарядные ионы металла соответственно) порождают в первом случае анионные и во втором катионные вакансии. Если металл M может существовать в более высокой степени окисления, скажем, M^{3+} , то при добавлении L_2O ионная вакансия оксида может быть заполнена и электронейтральность сохранится при условии, что два иона M^{2+} перейдут в M^{3+} . Аналогично при добавлении R_2O_3 ва-

кансия иона металла может быть заполнена ионом M^{2+} , если два иона M^{2+} восстановятся до M^+ или если существующие в кристалле два иона M^{3+} восстановятся до M^{2+} . Следовательно, замещение низкозарядных ионов металла приводит к увеличению числа положительных «дырок», а высокозарядных ионов металла – к их уменьшению.

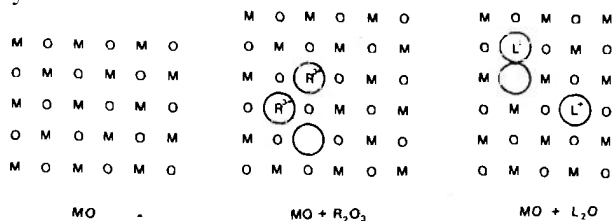


Рис. 1.14. Схемы расположения примесей оксида одновалентного металла L_2O и оксида трехвалентного металла R_2O_3 в структуре оксида двухвалентного металла MO

Полупроводимость n -типа может возникать при изоморфном замещении. Титанат бария имеет структуру перовскита, причем возможно замещение некоторых ионов Ba^{2+} ($r = 0,135$ нм) La^{3+} ($r = 0,115$ нм); электронейтральность сохраняется из-за превращения Ti^{4+} в Ti^{3+} . Таким образом, полученная структура может быть представлена как $La_x^{3+}Ba_{1-x}^{2+}Ti_x^{3+}Ti_{1-x}^{4+}O_3$, и полупроводимость n -типа обеспечивается ионами Ti^{3+} , замещающими ионы Ti^{4+} .

1.2.4. Дислокации на поверхности кристаллов

Несмотря на отсутствие четкого определения, дислокации можно рассматривать как концентрации точечных дефектов в кристаллической решетке [26]. Они появляются в результате процессов зародышеобразования, роста кристалла и, если твердое тело получено осаждением из раствора, также флокуляции. Известны два основных типа дислокаций – краевая и винтовая. Коттрел графически изобразил краевую дислокацию простой кубической решетки инертного газа, как показано на рис. 1.15а, где штриховая линия АВ представляет собой плоскость скольжения,

перпендикулярную плоскости рисунка. Решетку над рисунком и под ним можно рассматривать как обычную кубическую, но в верхней части рисунка пространственная решетка растянутая, а в нижней сжата, что вызывает скачок числа атомов в ряду плоскости скольжения. Такие дислокации (обозначены «Т» на рис. 1.15а) появляются на поверхности как ступени с более высокой локальной поверхностной энергией, прежде чем внешнее давление приведет к восстановлению порядка. Наличие дислокации указывает на возможность относительного движения в плоскости дислокации, когда имеется даже небольшое напряжение. Скольжение таких дислокаций постулируется как механизм пластического течения и этот процесс Адамсон (1979) сравнил «с движением пледа, который тянут за нижний край». Количественно природу дислокации можно представить, используя контур Бюргерса [26]. Он представляет какой-либо замкнутый путь от места к месту в бездислокационной части кристалла вокруг области, содержащей дислокации. Если эта траектория в совершенном кристалле не образует замкнутой петли, то это означает, что первый контур должен содержать одну или более дислокаций; вектор, необходимый для того, чтобы замкнуть контур, называется вектором Бюргерса. На рис. 1.16 изображен контур MNO PQ, замкнутый на рис. 1.16а и незамкнутый на рис. 1.16б; QM – вектор Бюргерса, который перпендикулярен линии дислокации, т.е. является перпендикуляром в точке Т на рис. 1.15а.

Другой обычный тип дислокаций – винтовая дислокация, показанная на рис. 1.15б (где каждый кубик изображает узел решетки или атом), характеризуется вектором Бюргерса, параллельным линии дислокации и перпендикулярным А. Если посмотреть сверху на линию дислокации, то снижение поверхности на один слой происходит при повороте на 360° из В вокруг А, до тех пор, пока линия ВС не вернется на прежнее место. Поскольку это движение происходит против часовой стрелки, винтовая дислокация на рисунке называется левосторонней.

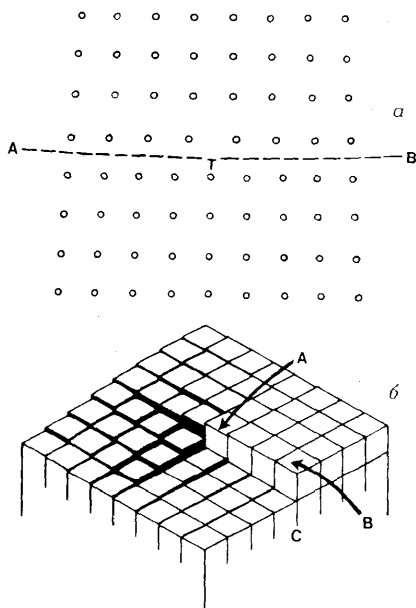


Рис. 1.15. *a* – схема краевой дислокации по Коттрелу А.Х. [15];
b – схема винтовой дислокации по Frank F.C. [54; 55]

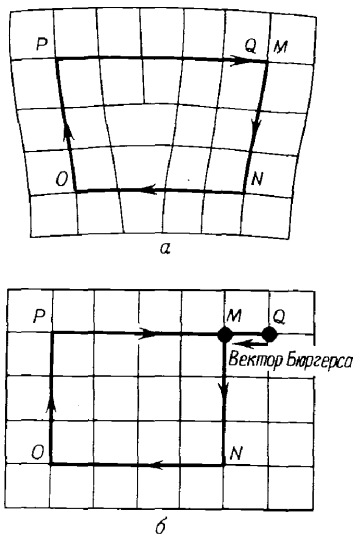


Рис. 1.16. *a* – контур Бюргерса, включающий дислокацию,
b – тот же контур в совершенном кристалле; MQ – вектор Бюргерса

1.2.5. Рост граней кристалла

Идея о том, что ступени на поверхности, образованные дислокациями, ответственны за рост грани кристалла, принадлежит Франку, который вместе с Бартоном и Кабрерой [42], анализируя атомную природу растущей поверхности, объяснил экспериментально наблюдаемую высокую скорость роста плотно упакованных граней при низких пересыщениях и предсказал спирали на поверхности кристалла. Вскоре последовали экспериментальные подтверждения: Гриффин [61] обнаружил спирали на природных кристаллах берилла, используя металлографический микроскоп; Верма и Амелинкс [74] нашли их на карборунде и одновременно они были обнаружены на иодиде кадмия. Даусон и Венд с помощью электронного микроскопа нашли их в кристаллах парафина [51].

Наблюдаемые спирали имеют высоту в один элемент на каждой ступени. Поэтому можно представить рост кристалла как следствие адсорбции каждой новой порции вещества в процессе кристаллизации на ступени грани, что приводит к росту граней порциями от их середины к краю. Входящий двугранный угол грани должен расти преимущественно и единообразно; причина этого заключается в том, что энергия адсорбции выше там, где больше число возможных соседей. Таким образом, этот угол будет предпочтительным по отношению к грани, а входящий трехгранный угол – ко всем остальным местам. Этот процесс иллюстрируется на рис. 1.17, который во многих отношениях подобен рис. 1.15б, за исключением того, что здесь допустимы искажения структуры кубиков. Рост такой грани может продолжаться без дальнейшего зародышеобразования.

Плотность дислокаций обычно выражается числом линий дислокаций, пересекающих единичную площадь в кристалле; это число обычно колеблется от 10^{12} на 1 м^2 для «хорошего» кристалла до 10^{16} на 1 м^2 для металлов, подвергнутых холодной обработке. Это означает, что расстояние между дислокациями составляет $\sim 10\text{--}10^3$ нм, или, другими словами, каждый кристалл размером более 10 нм содержит на своей поверхности дислокации, а один

атом поверхности из каждой тысячи расположен вблизи дислокации.

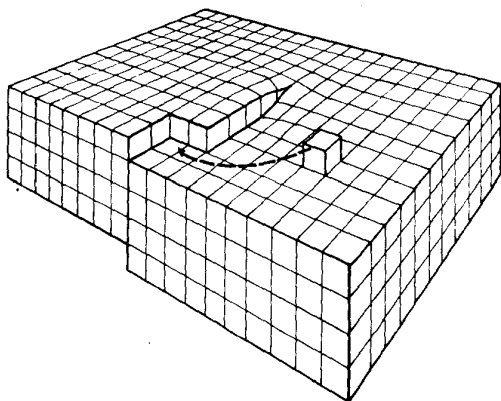


Рис. 1.17. Изображение преимущественного положения для присоединения атомов к поверхности винтовой дислокации. Верхняя плоскость имеет спиральный уклон, в результате чего ступень при присоединении к ней других атомов не может исчезнуть [33; 34]

Структура вокруг линии дислокации находится в напряженном состоянии, в результате химический потенциал вещества здесь повышен. Если повышение достаточно велико, может появиться углубление [16], однако этот процесс весьма вероятен только в кристаллах с большими ячейками и соответственно с большими значениями вектора Бюргерса (до некоторой степени это удивительно, потому что впервые такое явление наблюдалось в кристаллах карборунда [15; 16]).

Кэтлин Лонсдейл указала, что многие реальные кристаллы представляют собой мозаику, в которой кристаллиты могут располагаться с разной степенью упорядоченности, как показано на рис. 1.18. Можно выделить четыре основных типа границы зерна [16]: 1) с малыми ($\theta < 1^\circ$) углами наклона, состоящие из параллельных не стянутых краевых дислокаций; 2) со средними ($5 < \theta < 20^\circ$) симметричными углами наклона, состоящие из параллельных стянутых краевых дислокаций; 3) несимметричные ($\theta < 20^\circ$), включающие более чем одно семейство дислокаций;

4) некогерентные с большими углами ($\theta \approx 30^\circ$), где нет непрерывности вдоль рядов решетки.

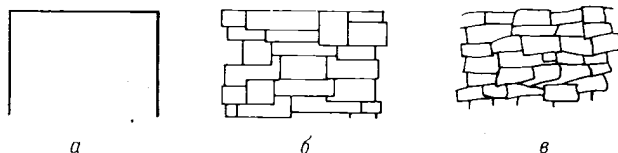


Рис. 1.18. Схемы типов границы зерна (по Лонсдейл [16]):
a – совершенный кристалл; ***б*** – мозаика из параллельных кристаллитов; ***в*** – мозаика из дезориентированных кристаллов

Среди этих кристаллических мозаик наиболее распространенным и стабильным является тип 3, в то время как типы 1 и 4 очень подвижны.

Энергетические и геометрические особенности строения простых минеральных поверхностей оказывают влияние на взаимодействие фаз в системе поверхность твердого тела — флюиды, которые рассмотрены ниже.

1.3. Смачиваемость простых гладких поверхностей

В физико-химии простых поверхностей общепринятой характеристикой избирательного смачивания является **краевой угол смачивания**.

Краевой угол является одной из важнейших характеристик избирательного смачивания и определяется как угол между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения фаз [30].

Различают *равновесный* и *неравновесный* краевые углы. Равновесный краевой угол зависит только от термодинамических свойств системы, а именно: от поверхностных натяжений на границах раздела фаз, участвующих в смачивании. Поэтому для каждой системы при данных внешних условиях равновесный краевой угол имеет одно определенное значение.

Краевые углы, которые измерены при отклонении системы от состояния термодинамического равновесия, являются неравно-

весными. Неравновесные краевые углы образуются при растекании жидкости по поверхности твердого тела, при ее фильтрации в пористой среде или при изменении свойств системы в результате различных физико-химических процессов – испарения жидкости, адсорбции, взаимного растворения, влияния поверхностно-активных веществ, химических реакций и т.д. [2; 3; 4; 24; 27; 28].

Величина равновесного краевого угла определяется соотношением сил притяжения жидкости к твердому телу и сил взаимного притяжения между частицами (молекулами) самой жидкости. Связь между молекулярным взаимодействием жидкости и твердого тела и характером смачивания выявляется особенно отчетливо при избирательном смачивании.

Капля жидкости в свободном пространстве приобретает сферическую форму благодаря силам поверхностного натяжения, а величина этих сил (или величина свободной поверхностной энергии) убывает в ряду:

металлы > соединения с водородной связью > полярные соединения > неполярные соединения.

Когда капля жидкости приводится в контакт с плоской поверхностью твердого тела, равновесная форма капли зависит от соотношения величин молекулярных сил в жидкости (*когезии*) и сил, возникающих между жидкостью и твердым телом (*адгезии*). Показателем этого соотношения является *краевой угол* θ , который образуется жидкостью на твердом теле. В общем случае установлено, что жидкости с малым поверхностным натяжением легко смачивают большинство поверхностей твердых тел, образуя нулевой краевой угол: молекулярная адгезия между молекулами твердого тела и жидкости превосходит молекулярную когезию жидкости. Жидкости с большим поверхностным натяжением чаще дают конечный краевой угол; в этом случае доминируют силы когезии.

Рис. 1.19 иллюстрирует эти ситуации. Юнг в 1805 г. качественно рассмотрел равновесие капли на твердой поверхности, а Дюпре в 1869 г. дал его математическое описание. Простейший вывод заключается в рассмотрении сил, возникающих при контакте трех фаз (рис. 1.19 б). Пусть граница контакта перемещает-

ся так, что смачивается дополнительно 1 м^2 поверхности. В результате изменяется свободная поверхностная энергия: для границы раздела твердое тело – жидкость γ^{SL} возрастает, для границы раздела твердое тело – пар γ^{SV} уменьшается, для поверхности жидкости $\gamma^{\text{LV}} \cos \theta$ также возрастает. Индексы S, L, V соответствуют прописным первым буквам английских слов: solid – твердое тело, liquid – жидкость, vapor – пар. Из принципа обратимой работы следует выражение

$$\gamma^{\text{SV}} = \gamma^{\text{SL}} + \gamma^{\text{LV}} \cos \theta, \quad (1.14)$$

которое представляет собой так называемое уравнение Юнга (или Юнга–Дюпре). То же выражение получается при сложении горизонтальных составляющих поверхностных сил. Можно показать, что уравнение (1.14) не вполне корректно, так как не учитывает вертикальную составляющую величины γ^{LV} . Существуют данные об искривлении поверхности твердого тела под действием этой составляющей, и поэтому напряжение в твердом теле, которое частично уравнивает вертикальную силу, должно включаться в строгий вывод для равновесного краевого угла. Тем не менее, в большинстве практических случаев, когда твердое тело имеет достаточную толщину и эксперимент проводят при температуре, исключающей эластичную и пластичную деформации, пренебрежение этой составляющей вполне допустимо.

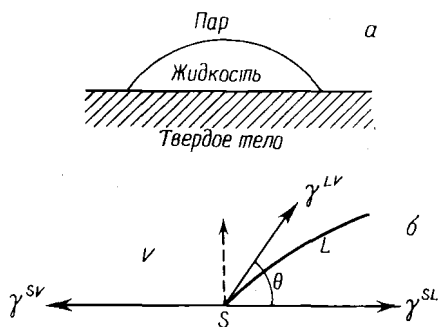


Рис. 1.19. а – форма капли жидкости на поверхности твердого тела при $\theta < 90^\circ$; б – силы, существующие на границе раздела трех фаз

Bailey A.I., Kay S.M [38] в 1967 г. провели экспериментальную проверку выражения Юнга, используя для определения величин измерения энергии, необходимой для расщепления слюды в различных условиях. Для определения γ^{SV} расщепление проводили в парах, а для определения γ^{SL} в жидкости, для жидкостей с нулевым краевым углом ($\cos \theta = 1$) разность между этими величинами равняется поверхностному натяжению жидкости. Их результаты даны в табл. 1.1. Различия между результатами в последних двух колонках незначительные, что оправдывает применение уравнения Юнга, по крайней мере, для этой системы. В связи с этим необходимо подчеркнуть, что γ^{SV} относится к поверхности твердого тела с *равновесной адсорбированной пленкой пара* (эта величина не равна поверхностной энергии γ^S чистого твердого тела). Поверхностное давление Π , определяемое как $\gamma^{SL} - \gamma^{SV}$ и экспериментально измеряемое по адсорбции паров, величина, как правило, не малая.

Таблица 1.1

Параметры уравнения Юнга

Жидкость	γ^{SV} , мН/м	γ^{SL} , мН/м	$\gamma^{SV} - \gamma^{SL}$, мН/м	γ^{LV} , мН/м
Вода	182,8	107,3	75,5	72,8
Гексан	271	255	16,0	18,4

Контактное (избирательное) смачивание характеризует трехфазную систему: поверхность твердого тела, жидкость, пар (газ). В этой системе присутствуют три поверхности раздела фаз: между твердым телом и паром (газом), жидкостью и паром (газом), жидкостью и твердым телом. Линию пересечения всех трех поверхностей раздела называют *линией смачивания*, замкнутая линия смачивания (линия трехфазного контакта) образует *периметр смачивания*.

Угол θ между поверхностями жидкость – газ и твердое тело называется краевым углом смачивания (см. рис. 1.19). В зависимости от значений равновесного краевого угла различают следующие характеристики смачивания поверхностей: 1) краевой угол острый – $\theta < 90^\circ$, т.е. $\cos \theta > 0$ соответствует случаю смачива-

ния исследуемой поверхности жидкостью; 2) краевой угол тупой – $\theta > 90^\circ$, т.е. $\cos \theta < 0$ соответствует случаю несмачивания поверхности исследуемой жидкостью; 3) равновесный краевой угол не устанавливается, а капля растекается в тонкую пленку. Этот случай соответствует явлению *растекания*. При растекании и хорошем смачивании за счет действия поверхностных сил могут возникать равновесные или метастабильные смачивающие пленки [11].

В уравнении Юнга обычно принимают значения свободной поверхности энергии численно равной поверхностному натяжению, т.е. силам, приложенным к единице периметра по линии смачивания и действующим по касательной к соответствующим поверхностям (см. рис. 1.19б).

В соответствии с уравнением Юнга смачиванию отвечает условие $\gamma^{SV} > \gamma^{SL}$, несмачиванию – $\gamma^{SV} < \gamma^{SL}$, а растеканию – условие $\gamma^{SV} > \gamma^{SL} + \gamma^{LV}$. Величина $W_p = \gamma^{SV} - \gamma^{SL} - \gamma^{LV}$ представляет собой изменение энергии системы, когда единица поверхности твердого тела покрыта плоским слоем жидкости. Эту величину можно рассматривать как движущую силу процесса растекания, т.е. силу, приложенную перпендикулярно к единице длины периметра смачивания вдоль поверхности твердого тела. Величина W_p представляет собой энергию системы твердое тело – жидкость – газ, когда единица поверхности твердого тела покрыта плоским слоем жидкости.

Уравнение Юнга можно выразить через работу адгезии W_a

$$\cos\theta = \frac{W_a - \gamma^{LV}}{\gamma^{LV}}. \quad (1.15)$$

Заменяя поверхностное натяжение жидкости на работу когезии $W_k = 2\gamma^{LV}$, перепишем уравнение Юнга в виде

$$\cos\theta = \frac{2W_a - W_k}{W_k}.$$

Это позволяет выразить *термодинамические условия смачивания* через соотношения работ когезии и адгезии.

Несмачиванию отвечает условие $W_a < \frac{1}{2}W_k$, смачиванию – $\frac{1}{2}W_k < W_a < W_k$, растеканию жидкости по твердому телу $W_a > W_k$. Работа растекания может быть определена как разность работ адгезии и когезии: $W_p = W_a - W_k$.

Так как в вакууме все конденсированные фазы притягиваются друг к другу, работа адгезии – величина принципиально положительная ($W_a > 0$) и, следовательно, $\cos \theta > -1$, т.е. угол всегда меньше 180° . Как правило, краевой угол в системе жидкость – твердое тело – газ не превышает 150° .

В соответствии с выражением (1.15) хорошее смачивание и растекание возможны при большой работе адгезии (когда молекулярная природа жидкости и твердого тела близки) или при низкой работе когезии (когда поверхностное натяжение жидкости мало). Соответственно *углеводороды и другие органические жидкости* с малым поверхностным натяжением хорошо смачивают практически любые твердые тела. Наоборот, жидкие металлы (с малой химической активностью), имеющие высокие значения поверхностного натяжения (порядка 10^2 – 10^3 мДж/м²), хорошо смачивают только неокисленные поверхности твердых металлов. Активные металлы – «раскислители» (например, титан, марганец, цирконий) – способны смачивать и некоторые оксиды.

Вода – жидкость со сравнительно высокой работой когезии в силу полярности ее молекул ($W_k \approx 145$ мДж/м²) – хорошо смачивает оксиды и растекается на некоторых силикатах, но не смачивает парафины, смолы, асфальтены и фторорганические полимеры.

Работа адгезии отражает степень взаимного насыщения поверхностных сил жидкости и твердого тела при их соприкосновении; симбатная с ней величина $\cos \theta$ также отражает степень родственности, или, как часто говорят, «фильности», поверхности твердого тела по отношению к жидкости (диофильности). Так, полярные поверхности, хорошо смачиваемые водой, являются

гидрофильными, тогда как поверхности твердых углеводородов (парафин, смолы, асфальтены, полиэтилен) и особенно фторорганических полимеров, не смачиваемые водой, *гидрофобны*. Можно выделить еще группу *абсолютно* гидрофобных поверхностей, для которых $\theta > 90^\circ$ не только при избирательном смачивании, но и в системе твердое тело – жидкость – газ. В эту группу входят парафин, битумы, тефлон. Так как значение θ определяется не только работой адгезии жидкости, но и работой когезии, то сопоставление краевых углов, образуемых различными жидкостями на поверхности твердого тела, не позволяет непосредственно сравнивать значения адгезии, т.е. степень родственности жидкости к твердому телу. Так, поверхности полярных тел хорошо смачиваются не только водой, но и углеводородами.

Смачиваемость в системе гладкая поверхность твердого тела – жидкость – другая жидкость

Для *нефтеводосодержащих* пластовых систем более показательным в этом смысле является сравнение краевых углов при *избирательном смачивании*, т.е. при установлении равновесия между поверхностью раздела двух несмешивающихся жидкостей, например, воды ($ж_1$) и углеводорода ($ж_2$) (рис. 1.20), и твердой поверхностью. При этом краевой угол принято отсчитывать в сторону более полярной жидкости (имеющей большее поверхностное натяжение), в данном случае – воды ($ж_1$):

$$\cos\theta = \frac{\gamma^{SL_1} - \gamma^{SL_2}}{\gamma^{L_1L_2}} \quad (1.16)$$

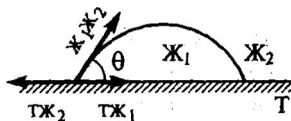


Рис. 1.20. Равновесие сил поверхностного натяжения при избирательном смачивании

Если каждая из жидкостей порознь смачивает данную твердую поверхность, то при их одновременном контакте с твердой поверхностью между ними происходит конкуренция. В результа-

те устанавливается краевой угол, отвечающий лучшему смачиванию той жидкостью, родственность которой с этой твердой поверхностью больше. Если вода лучше, чем углеводород, избирательно смачивает поверхность, т.е. $\theta < 90^\circ$, то поверхность называют *гидрофильной (олеофобной)*; если поверхность лучше смачивается неполярным углеводородом, т.е. $\theta > 90^\circ$, то такую поверхность твердого тела называют *гидрофобной (олеофильной)*. При избирательном смачивании, в отличие от смачивания на воздухе, угол θ может принимать любые значения от 0 до 180° . При $\theta = 0^\circ$ более полярная жидкость растекается по поверхности твердого тела, оттесняя менее полярную; при $\theta = 180^\circ$, наоборот, неполярная жидкая фаза полностью оттесняет от твердой поверхности полярную жидкость.

К веществам с гидрофильной поверхностью относят кварц, большинство силикатов, стекло, оксиды и гидроксиды металлов, окисленные минералы и т.д. Примерами объектов с гидрофобной поверхностью являются твердые углеводороды и их фторированные производные, графит, уголь, сера, листья растений, хитиновый покров насекомых, кожа животных и др.

Среди характерных явлений в дисперсных системах, связанных с избирательным смачиванием, можно назвать просачивание эмульсий через пористые среды. Если крупнопористая среда избирательно смачивается каплями дисперсной фазы эмульсии, то эти капли могут прилипать к поверхности пористого материала и задерживаться. Это иногда используют для освобождения нефти от эмульгированной в ней воды: нефть фильтруют через крупнопористый гидрофильный фильтр. Тонкопористый фильтр, избирательно смачиваемый дисперсионной средой, также способен задерживать капли эмульсии, размер которых много больше диаметра пор. При этом капли не могут пройти через такой фильтр, так как для этого требуется их сильная деформация, приводящая к возникновению высокого капиллярного давления. Фильтрация через тонкопористый гидрофобный фильтр позволяет очистить от воды бензин и отделить нефть от воды [10; 13; 20].

Важной количественной характеристикой энергетики смачивания, особенно для тонкопористых сред, а вместе с тем и характера твердой поверхности (ее гидрофильности и гидрофобности, олеофильности и олеофобности), служит *удельная теплота смачивания* – количество энергии, выделяемое при смачивании единицы массы твердого тела. Эта величина равна разности полных поверхностных энергий границ раздела фаз твердое тело – газ и твердое тело – жидкость. По Ребиндеру, отношение теплот смачивания твердых поверхностей водой (H_v) и углеводородом (H_m) служит характеристикой гидрофильности поверхности: для гидрофильных поверхностей $\beta = H_v/H_m > 1$, для гидрофобных – $\beta < 1$. Так, например, для активированного угля $\beta \approx 0,4$ (гидрофобная поверхность), для кварца $\beta \approx 2$ (гидрофильная), для крахмала $\beta \approx 20$ (сильно гидрофильная). При этом в обоих случаях при контакте с водой и углеводородом тепловой эффект смачивания может быть отнесен к единице массы порошка (адсорбента) и, таким образом, отпадает необходимость измерять поверхность исследуемого порошка.

1.4. Шероховатость минеральных поверхностей

Поверхность минералов никогда не бывает идеально гладкой. Любая минеральная поверхность при соответствующем увеличении является *шероховатой*. Однако при грубом рассмотрении многие поверхности природных кристаллов и некоторых искусственных твердых материалов считаются гладкими. Поэтому понятие шероховатости зависит от характерных масштабов исследуемых процессов и наблюдаемых явлений.

Уровень, при котором термин «шероховатость» становится неподходящим, определяется, когда мы рассматриваем изменения положений в решетке, вызванные колебаниями молекул или атомов. Например, амплитуда колебаний атомов палладия на поверхности металла ($\sim 0,014$ нм, по измерениям с использованием медленных электронов [27]) составляет половину амплитуды их

колебания в объеме металла. В строгом определении термин «шероховатость» включает изменения геометрических характеристик поверхности больше, чем на межзатомное расстояние. Представим, например, кубический кристалл хлорида натрия, расколотый параллельно грани. Профиль образующейся поверхности показан на рис. 1.21а, где все плоскости представлены кубическими гранями. Однако если тот же самый кристалл разрезан под малым углом к исходной грани, то его поверхность более похожа на лестницу (рис. 1.21б). Хотя верхняя грань каждой ступени будет той же кубической гранью, что и на рис. 1.21а. Переход от ступени к ступени может осуществляться как по тем же граням кристалла (1), так и через другие кристаллические плоскости (2). Поскольку плотность упаковки для разных плоскостей кристалла неодинакова, их релаксирующие состояния на поверхности будут различаться поверхностной энергией. Монокристалл оксида урана, расколотый под углом 11° к плоскости, как показано дифракцией медленных электронов, образует «ступенчатый» тип поверхности [29].

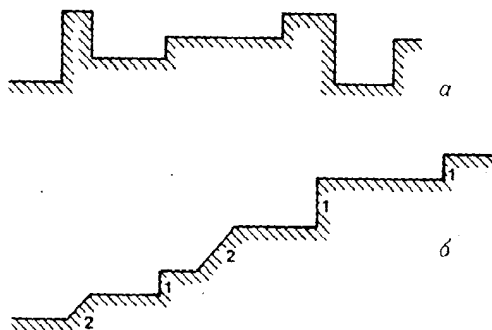


Рис. 1.21. *а* – профиль скола, параллельного кубической грани, *б* – профиль скола под малым углом к кубической грани

Коэффициент шероховатости

Количественные характеристики шероховатости могут быть определены путем сопоставления реального профиля поверхности с гладким профилем идеальной поверхности (рис. 1.22).

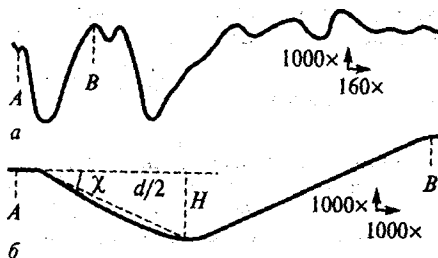


Рис. 1.22. Микропрофилограмма участка поверхности (а) и схематизированная расшифровка участка АВ этой профилограммы (б)

Микропрофилограмма участка поверхности цинка, снятая на микропрофилограмме с алмазной иглой (увеличение по вертикали 1000х, по горизонтали – 160х), а на рис. 1.22 б – схематизированная «расшифровка» участка АВ этой профилограммы. Приближенно рельеф поверхности можно рассматривать как совокупность микроканалов глубиной H и шириной d ; $H = (d/2)\text{tg}\chi$, где χ – угол между идеализированной плоской поверхностью и боковой стороной канавки. При наличии шероховатости реальная поверхность твердого тела $S_{\text{ист}}$ больше идеализированной поверхности $S_{\text{ид}}$. Отношение фактической площади поверхности к площади ее проекции на идеализированную плоскую поверхность называется коэффициентом шероховатости:

$$k_{\text{ш}} = \frac{S_{\text{ист}}}{S_{\text{ид}}} = \frac{d / \cos \chi}{d} = \frac{1}{\cos \chi}. \quad (1.17)$$

1.5. Смачиваемость шероховатых поверхностей

Увеличение истинной площади кристаллической поверхности приводит к соответствующему возрастанию вклада в энергетику смачивания границ раздела твердое тело – жидкость и твердое тело – газ.

Согласно А. Венцелю и Б.В. Дерягину, в случае контакта жидкости с поверхностью реального твердого тела выражение для работы адгезии следует записать в виде

$$W_a = K_{\text{ш}} (\gamma^{SV} - \gamma^{SL}) + \gamma^{LV}, \quad (1.18)$$

тогда усредненное («эффективное») значение косинуса краевого угла смачивания будет

$$\cos \theta_{\text{эф}} = \frac{K_{\text{ш}} (\gamma^{SV} - \gamma^{SL})}{\gamma^{LV}} = \frac{\gamma^{SV} - \gamma^{SL}}{\gamma^{LV} \cos \chi} = \frac{\cos Q}{\cos \chi} = \cos Q \cdot K_{\text{ш}}. \quad (1.19)$$

Из приведенного выражения видно, что *при смачивании* жидкостью твердого тела шероховатость поверхности улучшает смачивание (угол $\theta_{\text{эф}}$ уменьшается), *при несмачивании* – ухудшает (угол $\theta_{\text{эф}}$ увеличивается). Условие $\chi = \theta$ оказывается достаточным, чтобы смачивание перешло в растекание. Это используют, например, в процессах пайки и склеивания, когда наждаком не только удаляют загрязнения, но и наводят шероховатость. Вместе с тем шероховатость поверхности, особенно образованная системой параллельных канавок (например, для поверхностей, подвергшихся механической обработке), усиливает гистерезисные явления при смачивании.

1.6. Фрактальность внутрипоровых поверхностей

Прежде всего, дадим определение фрактальным структурам. Основное свойство фрактальных структур – самоподобие: такие структуры выглядят одинаково на разных масштабах, и по виду отдельного фрагмента можно сделать заключение о строении объекта в целом. Таким свойством обладают многие обычные структуры, поэтому для фракталов принципиальным является другое свойство: изменение их характеристик (массы, плотности, площади поверхности, модуля упругости и т.д.) с изменением размера фрактального объекта или пространственного масштаба, в котором этот объект рассматривается. Показатель степени – дробное число. Иначе говоря, для фрактальных объектов ряд соотношений, установленных для привычных одно- дву- или трех-

мерных систем, сохраняется в предположении, что их геометрическая размерность является дробным числом.

Обратимся теперь к фрактальным поверхностям пород. Это, прежде всего, сильно изрезанные поверхности, сечение которых показано на рис. 1.23.

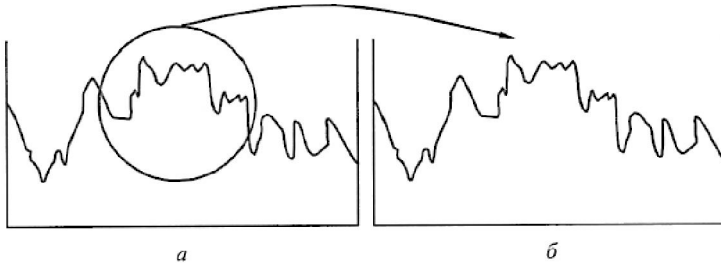


Рис. 1.23. Самоподобие строения фрактальных поверхностей: рисунок (б) – увеличенный фрагмент, выделенный окружностью на рисунке (а)

Особенностью, отражающей суть строения фрактальных поверхностей, является представленная на рис. 1.23 идентичность фрагментов, принадлежащих разным пространственным масштабам. На рисунке эти фрагменты сделаны абсолютно идентичными, что возможно только для идеальных математических моделей поверхностей. В реальных системах такую идентичность можно требовать лишь с допущением заметных отклонений (или, как говорят, требовать статистическую идентичность).

Основной характеристикой фрактальных поверхностей является их фрактальная размерность d_f . Она определяется разными способами. Рассмотрим основной из них, базирующийся на измерении площади поверхности. Пусть имеется некоторая фрактальная поверхность. Заполним эту поверхность плотно шарами размером δ (рис. 1.24).

Назовем площадью поверхности величину $A_{\Sigma}(\delta)$:

$$A_{\Sigma}(\delta) = 4\pi\delta^2 N(\delta) \quad (1.20)$$

Если поверхность гладкая (плоская), то зависимости от размера шаров не будет: число шаров, необходимых для покрытия плоской поверхности, равно в этом случае:

$$N(\delta) = \frac{L^2}{\delta^2}, \quad (1.21)$$

где L – характерный размер поверхности. Подстановка этого выражения в формулу дает величину, не зависящую от δ . Если же поверхность сильно шероховатая, то, как нетрудно понять из рис. 1.24, площадь $A_{\Sigma}(\delta)$ будет существенным образом зависеть от размера шаров: более мелкие шары «прорисовывают» более мелкие детали поверхности, поэтому чем меньше размер шара, тем большей окажется полная площадь поверхности. Далее в игру вступает самоподобие фрактальных поверхностей. Оказывается, что в случае самоподобной структуры поверхностей зависимость $A_{\Sigma}(\delta)$ является степенной,

$$A_{\Sigma}(\delta) = L^2 \left(\frac{\delta}{L} \right)^{2-d_f} = L^2 \left(\frac{L}{\delta} \right)^{d_f-2} \quad (1.22)$$

из которой и определяется фрактальная размерность d_f . Если поверхность является гладкой, то, как уже говорилось, ее площадь не зависит от δ , тогда мы получаем из выражения 1.22 величину $d_f = 2$. То есть, гладкая поверхность является двумерным объектом, как это обычно принято считать.

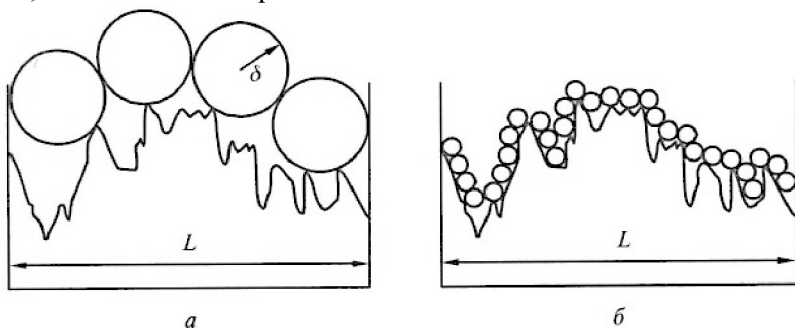


Рис. 1.24. Способ определения фрактальной размерности поверхности

Существует большое число способов определения зависимости $A_{\Sigma}(\delta)$. Один из них основан на исследовании адсорбции молекул разного размера. Современные адсорбционные методы позволяют выявить условия, при которых поверхность покрывается

монослоем молекул, и измерить число адсорбированных молекул. Тогда использование экспериментально измеренных значений $A_{\Sigma}(\delta)$ для молекул разного размера δ позволяет найти d_f . Для этого строится график зависимости $A_{\Sigma}(\delta)$ в координатах $A_{\Sigma}(\delta) = \ln \delta$, тангенс угла наклона которого равен $(2 - d_f)$, что позволяет найти фрактальную размерность поверхности.

Современные экспериментальные данные показывают, что значения d_f для реально существующих поверхностей могут изменяться в широких пределах, вплоть до $d_f=3$. То есть реально существуют поверхности (в основном у глинистых адсорбентов), размерность которых приближается к размерности трехмерных объектов. Такие поверхности практически полностью заполняют пространство. Поверхности сколов или поверхности травления обладают меньшей фрактальной размерностью, которая обычно не превышает величину 2,5.

1.7. Гистерезис смачивания на различных поверхностях

При смачивании реальных твердых тел краевые углы по различным причинам отличаются в той или иной степени от равновесного краевого угла, определяемого уравнением Юнга (1.15). Более того, при смачивании одной и той же твердой поверхности при одних и тех же значениях термодинамических параметров системы (температура, давление и т.д.) статические краевые углы могут иметь множество различных значений в зависимости от условий их формирования. Это обусловлено проявлением гистерезиса смачивания [30].

Гистерезисом смачивания называют способность жидкости образовывать при контакте с твердым телом несколько устойчивых (метастабильных) краевых углов, отличных по значению от равновесного. Например, *краевой угол натекания* θ_n , образованный при нанесении капли жидкости на твердую поверхность, оказывается значительно больше *краевого угла оттекания* θ_o , который возникает при приведении в контакт пузырька воздуха с той же поверхностью, находящейся в данной жидкости (рис. 1.25).

Различают следующие формы гистерезиса смачивания [22; 23; 24; 35].

1. Статический (или порядковый) гистерезис, который проявляется в различии статических краевых углов при разной последовательности соприкосновения твердого тела с другими фазами, участвующими в смачивании.

2. Кинетический гистерезис, который обусловлен наличием на твердой поверхности различных препятствий, затрудняющих растекание жидкости.

3. Физико-химический гистерезис. Различие краевых углов намокания и отмокания вызывается тем, что при смачивании могут одновременно идти и другие физико-химические процессы (например, адсорбция, испарение, растворение, химическая реакция). Эта форма гистерезиса смачивания играет важную роль в процессах вытеснения нефти из пористых сред под действием активных растворов, например, поверхностно-активных веществ и др.

Гистерезис краевого угла наглядно проявляется, если поверхность твердого тела с нанесенной на нее каплей наклонена: при этом угол в нижней части капли θ_n оказывается значительно больше угла в верхней части капли θ_o (рис. 1.25). Гистерезис смачивания может быть связан с загрязнением поверхности, ее химической неоднородностью и другими факторами. Очень сильный гистерезис, достигающий иногда десятков градусов, может быть связан с образованием тонких смачивающих пленок. В этом случае (рис. 1.26) капля жидкости натекает на сухую поверхность с большим краевым углом θ_n , а при оттекании на поверхности остается смачивающая пленка, и краевой угол оказывается очень мал (несколько градусов и менее).

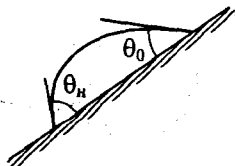


Рис. 1.25. Форма капли на наклонной поверхности

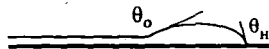


Рис. 1.26. Гистерезис смачивания при возникновении смачивающих пленок

Влияние шероховатости поверхности на гистерезисные явления можно объяснить следующим образом. Когда капля подходит к краю канавки или царапины и начинает «переливаться» в нее, кажущийся краевой угол по отношению к идеализированной плоскости поверхности твердого тела (пунктирная линия на рис. 1.27) должен заметно увеличиться по сравнению с истинным краевым углом θ . При большом числе канавок на поверхности твердого тела это приводит к отличию среднего угла натекания от угла оттеkania.

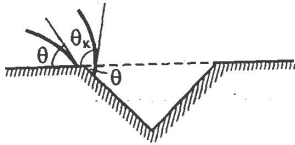


Рис. 1.27. Распространение капли по шероховатой поверхности

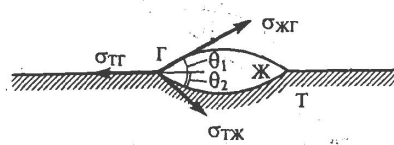


Рис. 1.28. Полное равновесие капли на твердой поверхности (по Нейману)

При заметной растворимости вещества твердого тела в смачивающей жидкости возможна еще одна причина гистерезисных явлений, а именно *изменение профиля поверхности твердого тела при контакте с жидкой фазой*. Дело в том, что при смачивании не реализуется условие полного уравнивания всех поверхностных натяжений: вертикальная составляющая вектора $\sigma_{жг}$ не находит компенсации со стороны поверхностных натяжений двух других поверхностей (см. рис. 1.19). При контакте капли жидкости с нерастворимой в ней твердой фазой эта вертикальная составляющая вектора $\sigma_{жг}$, как правило, уравнивается упругой реакцией твердого тела. В случае твердых тел с малым модулем упругости («мягкие» поверхности), например, адсорбированных углеводородов, связанной воды, полимерных пленок происходит деформация с образованием валика вдоль линии смачивания. Этот сложный случай был теоретически рассмотрен А.И. Русановым и экспериментально изучен Б.Д. Суммом с сотр. [27, 28, 30]. Иная картина наблюдается при нанесении капли жидкости на поверхность другой жидкости. В этом случае все фазы легкопод-

вижны и условию равновесия отвечает векторное равенство, называемое уравнением Неймана:

$$\vec{\gamma}^{LV} + \vec{\gamma}^{L_2V} + \vec{\gamma}^{L_2L} = 0. \quad (1.23)$$

Сходные условия могут реализоваться и для капли жидкости на поверхности твердого тела при наличии заметной его растворимости в веществе жидкой фазы. При этом диффузия через жидкость способна привести систему к состоянию истинного равновесия, описываемого уравнением Неймана для одного типа жидкости:

$$\vec{\gamma}^{LV} + \vec{\gamma}^{SV} + \vec{\gamma}^{SL} = 0. \quad (1.24)$$

В этом случае на поверхности твердой фазы постепенно образуется углубление, и поверхность раздела твердого тела с жидкостью также приобретает сферическую форму (рис. 1.28). Тогда для описания равновесия необходимо вводить два угла: θ_1 – между поверхностью капли и продолжением поверхности раздела твердое тело – газ; θ_2 – между границей раздела твердой и жидкой фаз и продолжением поверхности твердое тело – газ. Равновесие в плоскости поверхности твердой фазы описывается условием

$$\gamma^{SV} = \gamma^{LV} \cos \theta_1 + \gamma^{SL} \cos \theta_2. \quad (1.25)$$

В вертикальной плоскости справедливо соотношение

$$\gamma^{LV} \cdot \sin \theta_1 = \gamma^{SL} \cdot \sin \theta_2. \quad (1.26)$$

Углы θ_1 и θ_2 могут быть определены после замораживания жидкости на шлифе, сделанном перпендикулярно линии смачивания. При известном поверхностном натяжении жидкости $\sigma_{жг}$ измерения этих двух углов позволяют определить одновременно и поверхностное натяжение твердой фазы $\sigma_{тг}$, и межфазное натяжение $\sigma_{тж}$. Этот метод называют методом «нейтральной капли».

Аналогичные процессы изменения профиля поверхности твердого тела при контакте с жидкой фазой могут происходить и в местах выхода на поверхность границ зерен. При этом вдоль границы зерна образуется канавка. Для зерен, одинаковых по со-

ставу и по ориентировке относительно границы между ними, условие равновесия в вершине такой канавки описывается соотношением

$$\cos \frac{\varphi}{2} = \frac{\sigma_{гз}}{2\sigma_{тж}}, \quad (1.27)$$

где φ – так называемый двугранный угол (рис. 1.29).

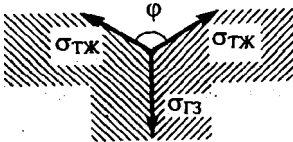


Рис. 1.29. Равновесный двугранный угол φ при образовании канавки травления

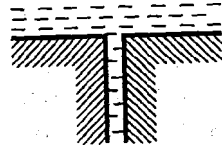


Рис. 1.30. Образование жидкой прослойки между зёрнами поликристалла при выполнении условия Гиббса–Смита

В предельном случае при выполнении условия Гиббса–Смита $\sigma_{гз} \geq 2\sigma_{тж}$ жидкой фазе термодинамически выгодно проникнуть вдоль границы зерна с образованием тонкой жидкой прослойки (рис. 1.30). Подобное распространение жидкой фазы по границам зёрен поликристаллических материалов наблюдалось в ряде систем (например, Zn–Ga, Cu–Bi, NaCl–H₂O) [17]. Есть основание полагать, что с этим явлением связан ряд геологических процессов, например, перенос вещества в Земле, приводящий к образованию месторождений.

1.8. Смачиваемость энергетически неоднородных поверхностей

Кристаллографическая, молекулярная и геометрическая неоднородности поверхностей обуславливают их энергетическую неоднородность. Следуя представлениям физико-химии поверхностей, рассмотрим идеальный пример.

В качестве идеального возьмем простой кубический кристалл хлорида натрия. Его можно считать лишенным всех ранее рассмотренных дефектов (практически нереальная ситуация, так как

такой кристалл не мог бы расти, хотя удивительная спайность большого кристалла может послужить основанием для предсказаний иного рода), но остающимся тем не менее неоднородным. Показано, что для расчета сил, действующих на один ион поверхности, необходим учет большого числа ближайших соседей, скажем порядка 10^3 . В случае NaCl вклад участвующих во взаимодействии атомов можно учесть полусферой с радиусом около 17 периодов элементарной ячейки. Таким образом, любой ион из 17 ионов ребра кристалла имеет иное значение энергии, чем ион, расположенный в центре грани. В общем случае по мере приближения к ребру должна увеличиваться свободная энергия ионов и, очевидно, тем больше, чем ближе к вершине. Однако точная величина этих эффектов неясна из-за отличия процессов релаксации на ребре и в центре грани. Расчеты Бенсона и Шрайбера [46; 72] для ребра, не содержащего искажений, дали значение 29 пДж/м.

Даже для идеальной поверхности без граней и вершин локальные значения U^s должны заметно отличаться от U^s средней величины для поверхности. Статистически это можно выразить так

$$\bar{U}^s = \int_0^{\infty} f(U^s) dU^s, \quad (1.27)$$

где $f(U^s)$ – функция распределения. Для получения действительно детальной картины поверхности мы должны также учесть корреляционную функцию распределения локальных значений U^s в зависимости от их положения. Хотя поверхность хлорида натрия не может быть однородной (ионы хлора отличаются от ионов натрия). Росс и др. [68] предложили ввести новый термин «гомотатическая поверхность» – от греческого *homos* (равный, одинаковый) и *thetos* (расположенный), т.е. поверхность однородная по расположению атомов, в том числе и разных, для обозначения совершенной поверхности бесконечной плоскости кристалла, свободного от дефектов. В ряде случаев может быть приемлемым описание плоскостей, состоящих из атомов одного типа

(таких, как идеальная плоскость графита), как гомогенных или однородных. Таким образом, все поверхности, которые не являются гомогенными, однородными или гомотатическими, должны описываться как неоднородные (гетерогенные).

Помимо энергетических неоднородностей кристаллических поверхностей, существенное влияние на смачиваемость может оказывать образование мозаичных монокристаллов кварца, кальцита, гипса и других порообразующих минералов. Блоки мозаики могут быть разупорядоченными и повернутыми друг относительно друга на углы до нескольких десятков минут [29].

Атомно-молекулярная кристаллизация проявляется в условиях массовой кристаллизации поликристаллических тел с неориентированным дальним порядком взаимодействия между атомами и молекулами. В результате образуется поликристаллическая масса, состоящая из хаотически расположенных кристаллов, соприкасающихся друг с другом под разными углами. Разориентация при этом может составлять порядка десятков градусов [29].

В поликристаллических породах, типа поликристаллического гипса, отдельные кристаллы могут находиться друг от друга на расстоянии от 100 до 1000 Å (ангстрем). Места сочленения кристаллов обладают избыточной энергией и являются термодинамически неравновесными участками в поликристаллических структурах. Энергетическая неоднородность поликристаллических минералов будет определяться составом и силами взаимодействия между отдельными кристаллами, что будет обуславливать изменение смачиваемости [25].

Ролдугиним была предложена нестандартная интерпретация капиллярных эффектов, основанная на молекулярно-кинетических представлениях. В случае гомогенной поверхности линия трехфазного контакта (формула Юнга) не имеет физического воплощения. Тангенциальная компонента силы, действующей на молекулы жидкости со стороны твердого тела с гладкой поверхностью, равна нулю. Ее можно не принимать во внимание. Формула Юнга упрощается, так как поверхностное натяжение гладкой поверхности не играет никакой роли в формировании вели-

чины краевого угла, оно связано только с нормальной компонентой эффективного силового взаимодействия молекул жидкости с ним.

В случае гетерогенной поверхности капля растекается в сторону той поверхности, поверхностная энергия которой больше, а натяжение меньше (потенциальные ямы). Чем меньше краевой угол, тем глубже потенциальная яма. Определяющим является движение молекул в граничном слое: молекулы в граничном слое перемещаются и увлекают за собой объемную жидкость (рис. 1.31).

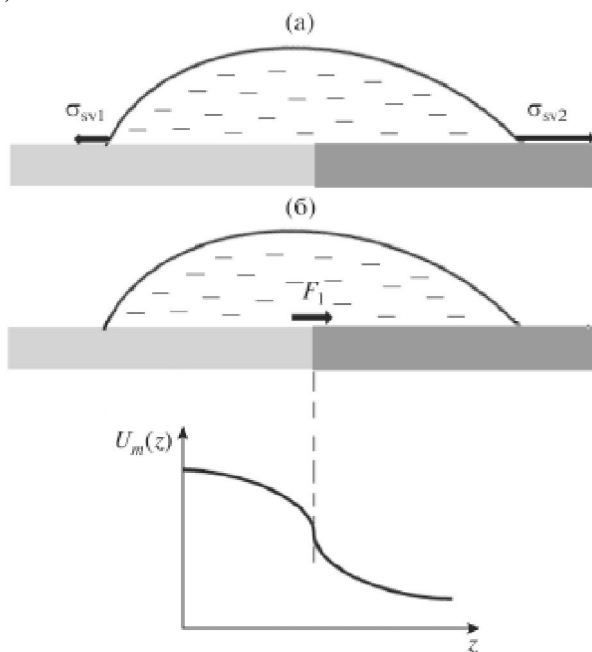


Рис. 1.31. Механизм движения капли по гетерогенной подложке [25]

В случае капли на гетерогенной поверхности, когда краевой угол смачивания посажен на гидрофильный участок, окруженный гидрофобным участком, он может принимать разные значения. По мере увеличения размера капли край граничной области постепенно смещается в область более высокого потенциала, а суммарная величина тангенциальной силы возрастает. Это приводит

и к увеличению краевого угла (рис. 1.32) (по В.И. Ролдугину) [25].

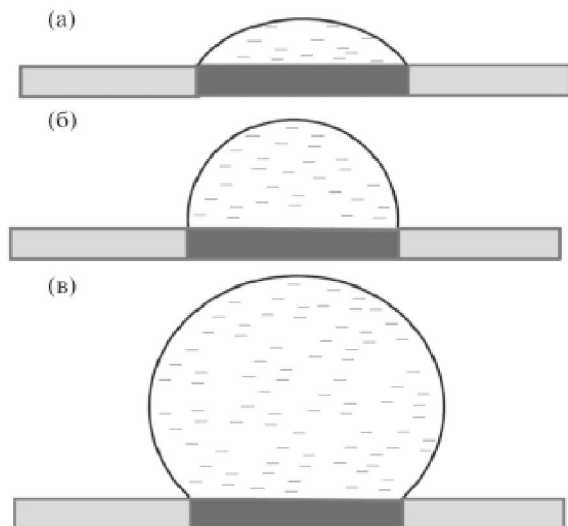


Рис. 1.32. Возможные состояния капли на пятне гетерогенности

Список литературы, использованной в Главе 1

1. Ахметов Б.В., Новиченко Ю.П., Чапурин В.И. Физическая и коллоидная химия. Учебник для техникумов Л.: Химия, 1986. 32 с.
2. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус В.Д. Адсорбция на однородных поверхностях. – М.: Химия, 1975.
3. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. – М.: Гостехиздат, 1947.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979.
5. Адсорбция и пористость / Под ред. М.М. Дубинина, В.В. Серпинского – М.: Наука, 1976.
6. Бабалян Г.А., Кравченко И.И. и др. Под ред. Ребиндера А.П. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов. – М.: Гостоптехиздат, 1962. 283 с.
7. Боуден Ф.П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. Ч. 2. Пер. с англ. – М.: Машгиз, 1968.
8. Вест А. Химия твердого тела: Теория и приложения. – М.: Мир, 1988.
9. Гошштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. – М.: Наука, 1976.

10. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Адсорбция и пористость. – М.: Наука, 1976. 182 с.
11. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1987.
12. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. – М.: Химия, 1974.
13. Кагановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. – Киев: Наукова думка, 1977.
14. Классен В.И., Мокроусов В.А. Введение в теорию флотации. – М.: Metallurgizdat, 1959.
15. Коттрел А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. Пер. с англ. – М.: Metallurgizdat, 1958. 125 с.
16. Лонсдейл К. Кристаллы и рентгеновские лучи. Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1952.
17. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. Пер. с англ. – М.: Мир, 1980.
18. Основные проблемы теории физической адсорбции /Под ред. М.М. Дубинина, В.В. Серпинского. – М.: Наука, 1970.
19. Радушкевич Л.В. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. – М.: Изд. АН СССР, 1958. 60 с.
20. Ребиндер П.А. Физико-химия флотационных процессов. – М.: Металлургиздат, 1933.
21. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. Москва, Наука, 1978. 368 с.
22. Ребиндер П.А. Избранные труды. Коллоидная химия. – М.: Наука, 1978.
23. Ребиндер П.А. Избранные труды. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979.
24. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл-газ. Пер. с англ. – М.: Мир, 1981.
25. Ролдугин В.И., Харитоновна Т.В. Механизм действия и место приложения капиллярных сил. Коллоидный журнал, том 79, № 4, 2017. с. 493–501.
26. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности: Учебник-монография. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. 568 с.
27. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. – Л.: Изд. ЛГУ, 1960.
28. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – М.: Химия, 1967.

29. Стоун Ф.Б. в сб. Химия твердого состояния / Под ред. В. Гарнера. Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1961. 36 с.
30. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976.
31. Сумм Б.Д., Соболева О.А., Должикова В.Д. Развитие представлений Ребиндера о гистерезисе смачивания // Коллоидный журнал, Т. 60, №5, 1998. С. 650–657.
32. Хофман Р. Строение твердых тел и поверхностей. – М.: Мир, 1990.
33. Хилл Д. Введение в дислокации. Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1968;
34. Хирт ДЖ., Лоте И. Теория дислокаций. Пер. с англ. – М: Атомиздат, 1972.
35. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2007.
36. Altenpohl D. Aluminium und Aluminiumlegierungen, Springer Verlag, Berlin, 1965.
37. American Standards Assoc. B46.1 Am. Soc. Mech. Engrs. New York, 1955;
38. Bailey A.I. Kay S.M., Proc. Roy. Soc., A301, 47 (1967).
39. Barton W.K., Cabrera N., Disc. Faraday Soc., 5, 33, 40 (1949).
40. Bailey A. R., Rep. Prog. Appl. Chem., 34, 85 (1954).
41. Barton J.J., Jura G. J. Phys. Chem. Solids, 27, 961 (1966).
42. Barton J.J., Jura G., in: Fundamentals of Gas-Surface Interactions (eds. P. Saltzberg, J.N. Smith, M. Rogers), Academic Press, New York, 1967, p.75.
43. Benson G.C., Freeman P.I., Dempsey E., Adv. In Chem. Ser., No 33, 26 (1961).
44. Benson G.C., Balk P., White P.J. Chem. Phys., 31, 109 (1959).
45. Benson G.C., Freeman P.I., Dempsey E.J. Chem. Phys., 39, 302 (1963).
46. Benson G.C., Claxton T.A. J. Chem. Phys., 48? 1356 (1968).
47. Beilby G., Aggregation and Flow in Solids, Macmillan, New York, 1921.
48. Bikerman J.J., Physical Surfaces, Academic Press, New York, 1970, p. 181.
49. Blake T.D., Haynes J.M., Progress in Surface and Membrane Science (eds. J.F. Danielli, M.D. Rosenberg, D.A. Cadenhead), Academic Press, New York, 1973, vol. 6 p. 125.

50. Cochrane W., Proc. Roy. Soc. (London), A166, 228 (1928).
51. Dawson I.M., Vand V., Nature, 167, 476 (1951).
52. Ellis W.P., Schwoebel R.L., Surface Sci., 11, 82 (1968).
53. Emmett P.H., Adv. Colloid Sci., 1, 1 (1942).
54. Frank F.C., Disc. Faraday Soc., 5, 48 (1949).
55. Frank F.C. Acta Cryst., 4, 497 (1951); Phil. Mag., 42, 1014 (1951).
56. Forty A.J., Phil. Mag., 42, 670 (1951).
57. Fowkes F.V., Ind. Eng. Chem., 56, 40 (1964).
58. French R.C., Proc. Roy. Soc. (London), A140, 637 (1933).
59. Goodman R.M., Farrell H. H., Somorjai G.A., J. Chem. Phys., 48, 1046 (1968).
60. Greenwood N.N., Ionic Crystal, Lattice Defects and Non-Stoichiometry, Butterworth, London, 1968. 148 p.
61. Griffin L., O. Phil. Mag., 41, 196 (1950).
62. Gurney C., Proc. Phys. Soc. (London), A62, 639 (1949).
63. Herring C., in: Structure and Properties of Solid Surfaces (eds. R. Gomer, C.S. Smith), University of Chicago Press, Chicago, 1953, 1953, p. 5.
64. Johnson R.E., Dettre R. H. Surface and Colloid Science (ed. E. Matijevic), Wiley-Interscience, New York, 1969, vol. 2, p. 85.
65. O'Connor T.L., Uhlig H. H., J. Phys. Chem., 61, 402 (1957).
66. Raether H., Z. Physik., 124, 286 (1948).
67. Renzema T.S., O. Appl. Phys., 23, 1142 (1952).
68. Ross S., Olivier J.R., Physical Adsorption, Interscience, New York, 1964, p. 8.
69. Sandford C., Ross S., J. Phys. Chem., 58, 228 (1954).
70. Schmidt H. H., Jura G., J. Phys. Chem. Solids, 16, 60 (1960).
71. Shereshefsky J.L., Weir C.E., O. Amer. Chem. Soc., 58, 2022 (1936).
72. Schreiber H.P., Benson G. C., Can. J. Phys., 33, 534 (1955).
73. Shuttleworth R., Proc. Phys. Soc. (London), A63, 444 (1950).
74. Verma A.R., Amelinckx., Nature, 169, 939 (1951).
75. Verwey E.J.W., Rec. trav. Chim., 65, 521 (1946).
77. Veselovskii V. Acta Physicochim, URSS, 11, 815 (1939).

Глава 2. Определение смачиваемости поверхностей горных пород

Сравнительный анализ смачиваемости поверхностей горных пород обычно проводится по значениям равновесного краевого угла смачивания, полученного на искусственно созданной гладкой поверхности образца горных пород. Для измерения краевого угла смачивания используют специальные методики.

2.1. Специфика определения краевого угла смачивания на гладких поверхностях горных пород

Угол смачиваемости является лучшим методом измерения смачиваемости, когда применяются чистые жидкости и искусственные керны, т.к. исключается возможность влияния поверхностно-активных веществ или других активных соединений, которые могут изменить природную смачиваемость. Тем не менее, как ранее детально обсуждалось в Главе 1, имеются определенные сложности при применении метода измерений угла смачивания к горным породам. Методы измерения угла смачивания включают метод наклонной тарелки, висячей капли или пузырьков, метод вертикальной штанги (стержня), тензиометрический метод, метод цилиндрический и метод капиллярного подъема. Описание этих методов дано в работах Адамсона, Джонса и Деттра, Гуда, Ноймана и Гуда [61; 68; 77]. Большая часть этих методов, однако, не применяется для изучения смачиваемости нефтесодержащих пород, т.к. они лучше подходят для чистых флюидов, лишенных адсорбции или десорбции компонентов сырой нефти. Из-за поверхностно-активных веществ в природной нефти необходим продолжительный период времени измерения для того, чтобы угол смачивания достиг равновесия.

Методы, главным образом, применяемые в нефтяной промышленности – метод висячей капли и видоизмененная форма этого метода, описанная Трибером и др. [92]. В обоих методах

минеральный кристалл, который следует изучить, помещается в испытательную камеру (ячейку), полностью состоящую из инертных материалов для предотвращения загрязнения. Метод висячей капли использует ровный, отшлифованный кристалл минерала (рис. 2.1). В модифицированном методе висячей капли применяется два таких кристалла минерала, которые укрепляются параллельно друг другу на отрегулированных площадках. Поскольку коллектор состоит, главным образом, из кварца и известняка, кальцита, кварца или кальцитовых кристаллов, то они и применяются для моделирования поверхности минералов, слагающих коллектор. Очевидно, что смачиваемость глин в коллекторе затруднительно исследовать этим методом.

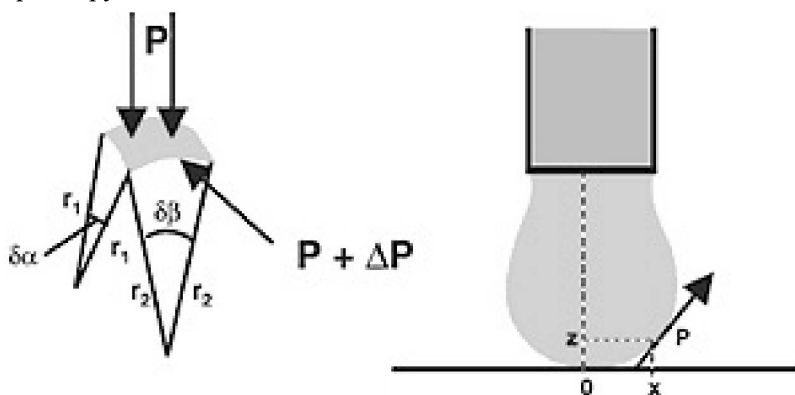


Рис. 2.1. Метод висячей капли

Для определения угла смачивания глин, песков и других рыхлых и сыпучих отложений используется метод прессования. Для получения минеральных поверхностей в этом случае испытываемые материалы спрессовывают под большим давлением. Полученные таким образом поверхности не отражают в полной мере строения природных минеральных поверхностей глин и сыпучих материалов, но, тем не менее, позволяют оценить краевой угол смачивания в стандартных условиях.

Первым этапом измерения угла смачивания является тщательная очистка аппаратуры, т.к. даже небольшое количество загрязнений достаточно для изменения угла смачивания. Затем ка-

мера, содержащая минеральные кристаллы, заполняется минеральным рассолом. Данный рассол лишен кислорода и применяется для предотвращения появления посторонних ионов металла, которые в концентрации даже нескольких долей на миллион могут изменить смачиваемость [15; 74]. В модифицированном методе висячей капли капля нефти помещается между двумя кристаллами таким образом, что она может контактировать со значительной площадью каждого кристалла. После того, как поверхность раздела выдерживается некоторое время (несколько дней), два кристалла смещаются параллельно. Как показано на рис. 2.2, это смещает каплю нефти и позволяет рассолу двигаться по части поверхности, ранее покрытой нефтью. Углы смачивания, измеренные таким образом, называются «водонаступающими» углами. Неравновесный угол наблюдается сразу же после того, как капля приходит в движение. Этот угол уменьшается в течение 1–2 дней, пока не будет достигнуто стабильное состояние поверхности раздела нефть – твердое тело. Затем поверхность нефть/минерал «старееет» дальше, вода поступает вновь и формируется новое значение угла. Метод капиллярной трубки подобен методу висячей капли на минеральной поверхности. Капля природной нефти образуется в конце тонкой капиллярной трубки и входит в контакт с ровной поверхностью минерала. При этом капле дают возможность удерживаться некоторое время на поверхности. Водонаступающий и водоотступающий контактные углы измеряются с применением капиллярной трубки для расширения и сжатия объема капли природной нефти [32; 53].



Рис. 2.2. Модифицированный метод висячей капли

Когда природная нефть имеет в своем составе естественные поверхностно-активные вещества, то поверхность раздела нефть–

кристалл «старее», и угол касания наступающей воды возрастает до тех пор, пока не достигнет равновесного состояния. Для достижения равновесного состояния требуются сотни или даже тысячи часов времени «старения» поверхности раздела. На рис. 2.3 [81] приведен пример изменения угла смачивания наступающей воды во время «старения» поверхности раздела нефть – твердое тело. Из рисунка следует, что быстрые измерения без выдерживания оставляют систему гидрофильной, хотя фактически в равновесном состоянии она гидрофобна. Угол смачивания чистого декана (не содержит поверхностно-активных веществ) не изменится относительно нуля при выдерживании поверхности раздела во времени.

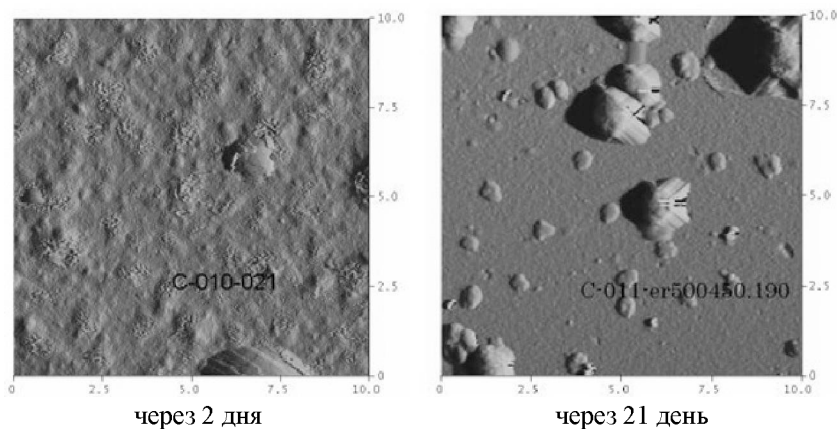


Рис. 2.3. Изменение угла смачивания во время «старения» поверхности раздела нефть – твердое тело (поверхность кальцита, сначала подвергшаяся воздействию раствора 0,1 М NaCl, а затем выдержанная в течение 2 дней и 21 дня в нефти) [81]

На рис. 2.3а дано сопоставление измеренных углов смачивания на поверхностях кальцита, обработанного различными нефтями в зависимости от времени старения. Как видно из рис. 2.3а, взаимодействие природных нефтей с поверхностью кальцита имеет достаточно сложный характер, и для различных нефтей степень старения проявляется по-разному.

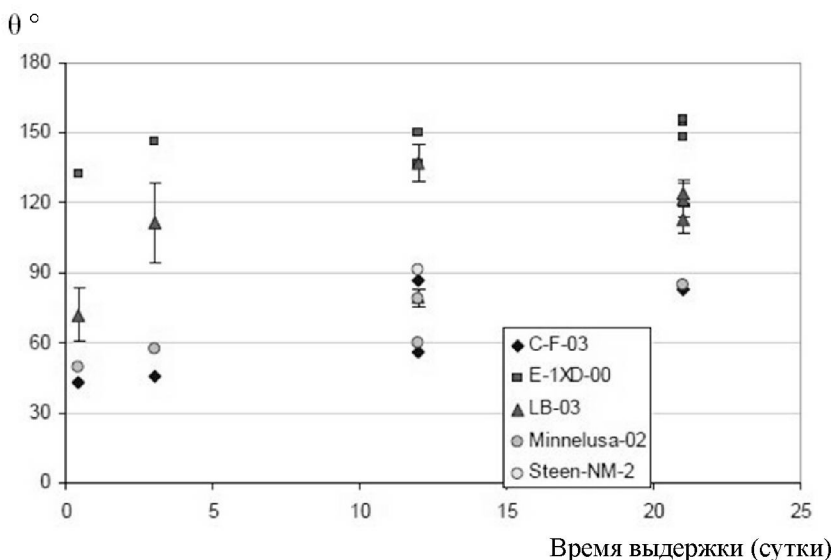


Рис. 2.3а. Влияние старения поверхности на значения углов смачивания для обработанных различными нефтями (на вставке указаны использованные марки) образцов кальцита после удаления нефти путем промывки толуолом. Все образцы заранее смачивались 0,1 М NaCl [81]

2.2. Гистерезис краевого угла смачивания гладких поверхностей

Одной из проблем при измерении угла смачивания является гистерезис, который, главным образом, обнаруживается экспериментально. Это проявляется в виде существования нескольких устойчивых углов смачивания жидкой капли на поверхности: наступающих или отступающих. Наступающий угол смачивания (θ_n) измеряется путем «проталкивания» периферийной части капли над поверхностью, а отступающий угол смачивания (θ_0) измеряется путем «проталкивания» капли в обратную сторону. Разница ($\theta_n - \theta_0$) является гистерезисом угла касания и может быть $> 60^\circ$ (1 рад) [24].

Джонсон, Деттре [60] и Адамсон [1] установили три основные причины возникновения гистерезиса угла смачивания на мине-

ральных поверхностях: шероховатость поверхности, неоднородность поверхности и неподвижность поверхности в макромолекулярном масштабе.

Чтобы увидеть, как шероховатость может вызвать гистерезис, рассмотрим горизонтальную шероховатую пластину. Так как грубая поверхность содержит «пики» и «впадины», жидкая капля будет, главным образом, притягиваться к поверхности, не являющейся горизонтальной. Рассмотренный под микроскопом угол смачивания будет не таким же, как истинный угол смачивания в микроскопическом масштабе. Шероховатость поверхности позволяет получить массу мета-устойчивых состояний капли с различными углами смачивания и будет уменьшать естественный угол смачивания, переводя гидрофильные породы в разряд гидрофобных [90].

В результате неоднородности поверхности проявляется гистерезис смачивания. Неоднородность поверхности зависит от состава поверхности, а также может быть вызвана различием активности соединений, изменяющих смачиваемость. Чтобы избежать совместного влияния этих двух факторов, нужно измерять угол смачивания на простом кристалле, либо тщательно очистив всю аппаратуру до начала измерений.

Еще одной причиной возникновения гистерезиса угла смачивания является неподвижность поверхности в макромолекулярном масштабе. В этом случае достижению равновесного значения угла смачивания препятствует неподвижная поверхность, которая не дает двигаться флюиду. Например, гистерезис может вызвать медленная десорбция поверхностно-активных веществ с поверхности раздела твердое тело – жидкость в объеме жидкости. Некоторые природные нефти могут образовывать твердую пленку на поверхности раздела нефть – вода [14; 32]. В частности, эти пленки могут образовываться при воздействии на нефть кислорода, а также в некоторых анаэробных нефтях.

Даже если соблюдать некоторую осторожность в получении точного измерения угла смачивания, вопрос о представительности этих результатов для определения смачиваемости керн, взя-

того из коллектора, остается неясен. Угол смачивания не может учитывать шероховатость, неоднородность и сложную геометрию природных минеральных поверхностей. Во-первых, это проблемы, вызванные шероховатостью [80]. Морроу [73; 74; 75] указывал, что шероховатость (неровность) и геометрия пор будут влиять на линию контакта нефть – вода – твердое тело и могут изменить истинный угол смачивания. На гладкой поверхности угол смачивания зафиксирован. На острых краях, обнаруженных в породе коллектора, однако, эти условия ослабевают, и существует широкий диапазон возможных значений углов смачивания. Морроу постулировал, что большинство из контактных линий нефть – вода – порода будут расположены на острых краях, т.к. на этих краях угол смачивания может изменяться без сдвига положения контактной линии. Вторая проблема, связанная с применением измерений угла смачивания к породам-коллекторам в том, что угол касания не учитывает неоднородность поверхности породы. Углы смачивания измеряются на простом кристалле минерала, тогда как керн содержит много различных составляющих. Известно, что поверхностно-активные вещества в природной нефти могут влиять на смачиваемость песков и глин различным образом, вызывая локализованную неоднородную смачиваемость [47; 30; 53].

Третьим ограничением является тот факт, что нельзя получить информацию о наличии или отсутствии постоянно меняющихся органических пленок на породах-коллекторах [32; 80; 33]. Эти пленки можно обнаружить только за счет проведения других измерений смачиваемости. Это в особенности важно при работе с кернами, состояние которых восстановлено (лабораторно). Прежде чем восстановить первоначальную смачиваемость, следует удалить все адсорбированные материалы, что изменит смачиваемость керна на сильно гидрофильную. Единственным способом определить, успешно ли прошел процесс очистки, это измерить смачиваемость очищенного керна: если он не слабо гидрофилен, необходима дополнительная очистка.

2.3. Влияние технологии создания гладких поверхностей на характеристики их смачивания

Как отмечалось выше, методы определения краевого угла смачивания считаются наиболее наглядными при определении смачиваемости поверхностей минералов, слагающих горные породы, или для породы в целом.

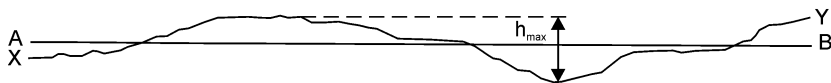
Однако, при прочих равных условиях, смачиваемость поверхностей горных пород определяется не только свойствами самих пород, но и свойствами искусственно создаваемых гладких поверхностей, изготовленных из этих пород. Гладкую поверхность горных пород можно получить различными способами, например, распиливанием, резанием, скручиванием, полировкой, прессованием или химической обработкой. Все эти методы делают поверхность шероховатой в разной степени. Количественная оценка шероховатости может быть дана с использованием двух параметров: один из них связан с амплитудой отклонений от среднего профиля поверхности, а второй – с увеличением площади из-за шероховатости. На рис. 2.4 ХУ – профиль реальной поверхности, а АВ представляет поверхность гипотетического твердого тела, равного объему тела с молекулярно-гладкой поверхностью. Таким образом, АВ расположена так, чтобы «холмы» на ХУ (выше плоскости АВ) были бы равными по объему «долинам» на ХУ (ниже плоскости АВ). Отклонения точек поверхности от плоскости АВ могут быть выражены как среднеарифметическое (ср.) (2.1) или среднеквадратичное (с.к.о.) (2.2):

$$h_{\text{ср}} = \frac{|h_1| + |h_2| + \dots + |h_n|}{n}; \quad (2.1),$$

$$h_{\text{с.к.о.}} = \sqrt{\frac{h_1^2 + h_2^2 + \dots + h_n^2}{n}} \quad (2.2)$$

где h – расстояние от профиля ХУ до АВ, измеренное в большом числе точек поверхности. Фактор шероховатости определяется (причем часто с большой точностью) из соотношения

$$r = \frac{\text{Площадь реальной поверхности } XY}{\text{Площадь идеальной поверхности } AB} \quad (2.3)$$



**Рис. 2.4. Профиль поверхности твердого тела (XY).
Линия АВ определяет поверхность гипотетического твердого тела
равного объема: расстояние между наивысшей
и наинизшей точками XY**

Типичные величины этих параметров даны в табл. 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1

**Величины h_{cp} , полученные различными способами обработки
поверхности металла [3]**

Метод обработки	h_{cp} , мкм	Метод обработки	h_{cp} , мкм
Полирование	0,02–0,25	Шлифование	0,5–2,5
Штамповка	0,25–4	Сверление	2,5–5
Литье	0,404	Вытачивание	3–6

Таблица 2.2

Фактор шероховатости r , измеренный для различных поверхностей

Вид материала	r	Метод измерения
Стеклянные шарики: однократно очищенные дважды очищенные тщательно очищенные	1,6	Адсорбция газа
	2,2	Адсорбция красителя
	5,4	
Серебряная фольга	5	Емкость двойного слоя
Серебряная фольга травленая	15	
Сталь электрополированная	1,12	Адсорбция газа

Поверхности почти всегда загрязнены посторонними веществами, если не брать особо чистые поверхности. Даже многие минералы обычно имеют окисленную поверхность, а толщина слоя оксида часто составляет 1–10 нм. Поэтому поверхности минерала обычно ведут себя подобно оксиду, а не расположенному под

пленкой материалу. В качестве примера, который хорошо иллюстрирует сложное строение поверхности, можно привести поверхность алюминия (рис. 2.5). В сухом воздухе толщина пленки оксида составляет 1–3 нм, а во влажном – более 10 нм, причем она растет почти неограниченно. В последнем случае это приводит к расслоению с образованием плотного аморфного безводного слоя на металле, а над ним – толстого пористого гидратированного слоя.



Рис. 2.5. Шероховатая поверхность алюминия

Покажем особенности получаемой поверхности при использовании полирования. Поверхностный слой, получаемый при полировке, известен как слой Бейлби: под микроскопом он выглядит аморфным [29] и напоминает вязкую жидкую пленку, заполняющую неровности поверхности [7]. Исследование этого слоя методом электронной дифракции показало дифракционные кольца, типичные для аморфного состояния, но Рейзер [17; 5; 18] заключил, что фактически это микрокристалличность с такими малыми кристаллитами, что они дают диффузные кольца при дифракции электронов. Типичное сечение полированной поверхности, показанное на рис. 2.6, иллюстрирует деформацию глубинных слоев металла, происходящую при полировке.

Существуют доказательства попадания оксида вглубь слоя Бейлби, так же как его загрязнения частицами полирующей среды [7]. Кроме того, доказано, что слой Бейлби неустойчив: в нем постепенно происходит рекристаллизация с образованием больших кристаллитов [18]. Электро-полированные поверхности

обычно имеют менее искаженную структуру, чем механически полированные, и дают дифракционную картину кристаллической структуры.

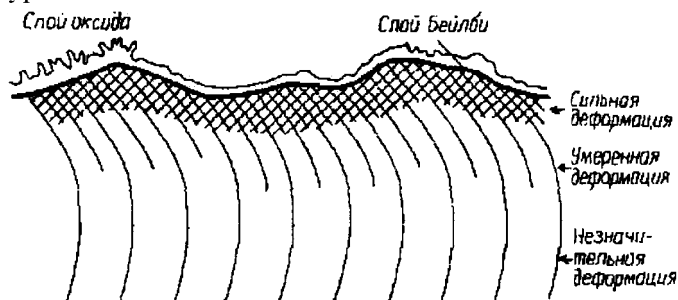


Рис. 2.6. Модель Самуэля для полированной поверхности.

Толщина слоя оксида 0,01–0,1 мкм, слоя Бейлби 0,1 мкм, сильная деформации 1–2 мкм, умеренная деформация 5–10 мкм, незначительная деформация 20–50 мкм

Важно отметить, что горные породы, являясь гетерогенными образованиями и обладая изменчивым минеральным и химическим составом, по-разному будут изменять свои природные поверхности при создании техногенных искусственных гладких поверхностей. Эти эффекты отражаются в определениях угла смачивания.

2.4. Смачиваемость чистых гладких минеральных поверхностей горных пород

При прочих равных условиях минеральный состав горных пород оказывает влияние на значения краевого угла смачивания. Так, Трайберс с соавторами [92], так и Чилинтар с Иеном [41] установили, что карбонатные пласты в среднем более гидрофобные, чем терригенные; однако при взаимодействии с компонентами природной нефти ситуация может измениться за счет изменения свойств поверхности раздела активными компонентами этой нефти.

Обширный экспериментальный материал показывает, что основные породообразующие минералы коллекторов нефти и газа характеризуются гидрофильной минеральной поверхностью. Кварц, полевые шпаты, карбонаты, сульфаты имеют сильно гидрофильные поверхности. Считается, что карбонатные породы в среднем более гидрофобны, чем терригенные. Такие минералы, как уголь, графит, сера, тальк и многие сульфиды имеют слабо гидрофильную, или даже слабо гидрофобную поверхности. Пиррофинит и другие талькообразные силикаты (силикаты со слоистой структурой) имеют нейтральную, либо гидрофобную характеристику поверхности.

Глинистые минералы в большинстве проявляют гидрофильную характеристику поверхности. Гладкие поверхности, состоящие из глинистых минералов, обычно получают методом прессования [32]. Исключение составляет *шамозитовая глина* ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Шамозитовая глина, которая богата железом, покрывает около 70% поверхности породы. Возможно, это объясняется тем, что шамозитовая глина гидрофобизует kern из-за того, что ионы железа являются сильными активаторами.

2.5. Смачиваемость пористых поверхностей

Поверхности коллекторов нефти и газа, помимо шероховатости, могут обладать и пористостью. Это микропористость внутрипорового цемента, микропористость внутрипоровых минеральных поверхностей и другие виды внутрипоровой микропористости. Влияние внутрипоровой микропористости на смачиваемость можно проиллюстрировать следующим примером. Пористую поверхность на практике обычно обозначают сеткой, имеющей форму грубого трубчатого волокна. На рис. 2.7 представлен поперечный разрез такой сетки. Препятствие f_1 будет общей площадью поверхности раздела твердой поверхности и жидкости и f_2 будет общей площадью поверхности раздела жидкость – воздух в площади плоской фигуры единой параллельной

линии грубой поверхности. Когда вода находится в единице площади раздела твердая фаза – воздух f_1 , эта поверхность изменится, и ее энергия $f_1 \gamma_{SA}$ будет реализована (γ_{LS} межфазная энергия системы твердая фаза – воздух). Энергия $f_1 \gamma_{LS}$ будет затрачена на формирование поверхности твердая фаза – жидкость над той же площадью (γ_{LS} энергия между твердой и жидкой фазой). Энергия $f_2 \gamma_{LA}$ будет также затрачена при формировании поверхности между газообразной и водной фазой. Общая энергия E_D реализована при формировании единицы площади плоской поверхности раздела и рассчитывается по формуле:

$$E_D = f_1(\gamma_{LS} - \gamma_{SA}) + f_2 \gamma_{LA} \quad (2.4)$$

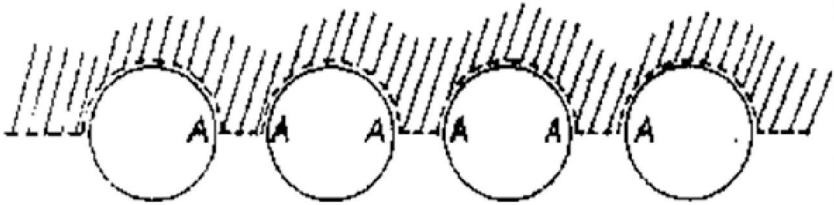


Рис. 2.7. Вода на цилиндрах

Если Θ_A будет меняться, то краевой угол для поверхности раздела между твердой и жидкой фазами будет:

$$\cos \theta_A = \frac{(\gamma_{SA} - \gamma_{LS})}{\gamma_{LA}} \quad (2.5)$$

уравнение (2.4) при этом примет вид:

$$E_D = \gamma_{LA} (f_2 - f_1 \cos \theta_A) \quad (2.6)$$

А выражение для угла смачивания может быть написано:

$$\cos \theta_A = -\frac{E}{\gamma_{LA}} \quad (2.7)$$

В промежутке $(\gamma_{LS} - \gamma_{LA})$ будет энергия E , необходимая на формирование единицы площади поверхности раздела между

жидкой и твердой фазой. Видимый краевой угол θ_D , может быть определен для поровых поверхностей по аналогии с (2.4), это будет:

$$\cos\theta_D = -\frac{E_D}{\gamma_{LA}} = f_1\cos\theta_A - f_2 \quad (2.8)$$

Когда поверхность является шероховатой, но не пористой, f_2 – равно нулю, и уравнение (2.8) переходит в уравнение А. Венцеля и Б.В. Дерягина с фактором шероховатости f_1 . Уравнение (2.8) дает видимый краевой угол для воды, проходящей по сухой поверхности. Видимый отступающий краевой угол может быть определен тем же самым путем:

$$\cos\theta_w = f_1\cos\theta_R - f_2, \quad (2.9)$$

где θ_R – отступающий краевой угол шероховатой поверхности, θ_w – видимый отступающий краевой угол для поровой поверхности. Следует отметить, что f_1 и f_2 в уравнении (2.9) определяют продвижение краевого угла θ_A .

Из соотношения (2.9) следует, что значения краевого угла смачивания для пористой и сплошной (не пористой) систем различаются показателем f_2 , который характеризует относительную долю пор на изучаемой поверхности.

2.6. Модификация свойств минеральных поверхностей природными нефтями

Сильная гидрофильность большинства минеральных поверхностей, формирующих коллекторы нефти и газа, может быть изменена за счет адсорбции полярных компонентов или отложения органических веществ, содержащихся в природных нефтях.

2.6.1. Факторы, оказывающие воздействие на смачиваемость минеральных поверхностей

Первоначальная сильная гидрофильность большинства пластовых минералов может быть изменена при адсорбции полярных компонентов или при отложении органических веществ, которые первоначально содержались в нефти [43; 70; 69; 47; 36; 35; 33]. Считается, что поверхностно-активные вещества являются полярными веществами, содержащими кислород, азот и серу [44; 45; 74; 79; 80]. Эти вещества содержат как полярные, так и углеводородные компоненты. Полярные компоненты (радикалы) адсорбируются на поверхности породы и гидрофобизуют поверхность породы. Эксперименты показали, что некоторые из этих натуральных поверхностно-активных веществ достаточно хорошо растворимы в воде и могут проникать через тонкий слой воды и адсорбироваться на поверхности породы [66; 68; 63; 39]. Помимо компонентного состава нефти изменение смачиваемости определяется также физическими полями (давлением, температурой), минеральным составом пористой среды, химическим составом пластовой воды, включая ионный состав и показатель pH. Важность минерального состава пористой среды, показанная путем измерения краевого угла смачивания, обсуждалась в целом ряде работ [41], в которых было показано, что большая часть карбонатных образцов оказалась гидрофобной, тогда как многие образцы терригенных пород были гидрофильными. Исследователи обнаружили, что некоторые полярные компоненты нефти влияют на смачиваемость поверхности терригенных и карбонатных образцов по-разному [35; 66; 47; 65; 74; 53]. Химический состав пластовой воды или технологических жидкостей может также изменять смачиваемость. Мультивалентные катионы усиливают адсорбцию поверхностно-активных веществ на поверхность пористой среды [34; 40; 47; 41; 66]. Величина pH раствора также важна при определении смачиваемости и других межфазных свойств системы нефть – раствор – порода [32; 91]. Например, при щелочном заводнении взаимодействие щелочи с нефтью при-

водит к образованию поверхностно-активных веществ, изменяющих смачиваемость.

2.6.2. Поверхностно-активные компоненты в природной нефти

Хотя поверхностно-активные вещества в природной нефти обнаружены в широком диапазоне фракций, однако они преобладают в тяжелых фракциях нефти, таких как смолы и асфальтены. Считается, что эти поверхностно-активные вещества являются полярными компонентами и содержат кислород, азот, серу. Кислородные компоненты представляют обычно кислоты, включая фенолы и большое число различных карбонатных карбоксильных кислот [79; 83; 84]. Сейферт и Хауелс [83] показали, что карбоксильные кислоты являются межфазноактивными при щелочном рН. Серосодержащие компоненты включают сульфиды и тиофены с небольшим количеством других компонентов, такие как меркаптаны и полисульфиды [86; 87]. Азотсодержащие компоненты являются в целом либо основными либо нейтральными и включают карбазоли, амиды, пиридины и порфирины [86; 87; 72; 90]. Порфирины могут образовывать межфазноактивные комплексы металл – порфирин с различными металлами, включая никель, ванадий, железо, медь, цинк, титан, кальций, магний [48; 51; 73; 52]. Так как поверхностно-активные вещества находятся в природной нефти в виде большого числа очень сложных химических веществ, представляющих малую долю всей нефти, идентификация того, какие компоненты ответственны за изменение смачиваемости, затруднена [32].

Эксперименты, в которых определялась общая природа поверхностно-активных веществ и фракций нефти, в которых они содержатся, без попытки определения того, какие компоненты вызывают изменения смачиваемости, оказались информативными. Йохансем и Дунилинг [59; 60] обнаружили, что асфальтены были ответственны за изменение смачиваемости в некоторых системах нефть – вода – стекло от гидрофильной до гидрофобной. Система была гидрофобной при использовании природной

нефти и гидрофильной при использовании деасфальтенированной нефти. Добавление очень незначительных количеств (0,25%) первоначальной нефти, содержащей асфальтены, к деасфальтенированной восстанавливало гидрофобность системы.

Некоторые исследователи [33; 58] изучали изменяющие смачиваемость компоненты, которые были получены путем экстрагирования природного керна. Дженнингс [47] удалил часть изменяющих смачиваемость компонентов путем экстрагирования негидрофильного керна толуолом и затем смесью хлороформа с метанолом. Опыт по пропитке показал, что некоторые изменяющие смачиваемость компоненты были удалены во время второго экстрагирования, т.к. керн был более гидрофильным. Вещество, удаленное во время второй экстракции, содержало порфирины, высокомолекулярные парафины и ароматические углеводороды.

Многие ученые исследовали поверхностно-активные вещества, концентрирующиеся на границе раздела нефть–вода. В целом эти вещества также могут адсорбироваться на поверхности скелета пористой среды и изменять смачиваемость [35; 57; 62; 91]. Бартелл и Нидерхаузер занимались выделением этих веществ из природной нефти и обнаружили, что они образуют твердое, черное, некристаллическое вещество, по своей природе представляющее асфальтен.

2.6.3. Адсорбция через пленки воды

Эксперименты показали, что природные поверхностно-активные вещества в природной нефти часто бывают достаточно растворимы в воде, чтобы адсорбироваться на поверхности скелета породы после прохождения через тонкую пленку воды. Измерения, сравнивающие адсорбцию асфальтенов в кернах с водой и без нее, показывают, что во многих случаях водяная пленка будет уменьшаться, но не будет полностью подавлена адсорбцией асфальтенов. Однако поскольку вода и асфальтены являются адсорбентами, то пленка воды может изменять детали механизма адсорбции. Лютин и Бурдин обнаружили, что адсорбция асфальтенов из Арланской природной нефти в несцементированных

песчаниках была около 80% при водонасыщенности 10% порового объема, уменьшаясь до 40% при увеличении водонасыщенности до 30% порового объема. Березин с соавт. [39] проверяли адсорбцию асфальтенов и смол из природной нефти в очищенных кернах из песчаника. При использовании Туймазинской нефти водонасыщенность около 17% уменьшала адсорбцию примерно в 3 раза. При использовании других нефтей водонасыщение около 20% полностью подавляло адсорбцию. Такое полное подавление адсорбции водяной пленкой следует ожидать в пластах, которые остаются гидрофильными с незначительной адсорбцией из природной нефти.

Рейсберг и Дошер [80] выдерживали чистые стеклянные пластинки в природной нефти, плавающей над раствором, и наблюдали образования нефтяных пленок. Образование и стабильность нефтяной пленки на пластинке фиксировалось путем погружения пластинки в раствор и определения того момента, когда раствор вытеснит всю нефть с пластинки. Вначале они выдерживали чистую стеклянную пластинку в нефти и обнаружили, что пленка, образовавшаяся через несколько дней, сделала пластинку умеренно гидрофобной. Затем они модифицировали опыт путем погружения пластинки в воду перед погружением ее в нефть. Удивительно, что при этом нефтяная пленка образовалась гораздо быстрее. При использовании вместо воды раствора NaCl пластинка все равно становилась гидрофобной, однако для фобизации требовалось больше времени.

2.7. Влияние граничных фаз на модификацию смачиваемости минеральных поверхностей

На границах разделов минерал – флюиды образуются тонкие поверхностные (граничные) фазы с особыми свойствами. Молекулы флюидов, формирующие поверхностные фазы, обладают специфическими свойствами и энергетически не эквивалентны молекулам этих флюидов в свободном пространстве.

Как следует из Главы 1, термодинамической характеристикой смачивания является величина равновесного краевого угла θ , определяемого из закона Юнга. В соответствии с соотношением (1.14) энергетические характеристики поверхности раздела минерал – жидкая фаза зависят не только от свойств твердой и жидкой фаз, но и от свойств пограничной фазы, образующейся на границе раздела твердой и жидкой фаз. Нефть содержит в своем составе высокомолекулярные смоло-асфальтеновые фракции, которые находятся в виде специфических образований – *мицелл*.

Как показали многочисленные эксперименты [14; 15; 22; 26; 28], именно смоло-асфальтеновые компоненты природной нефти формируют граничную фазу, которая и определяет смачиваемость модифицированных минеральных поверхностей. На минеральных поверхностях адсорбируются как асфальтены, так и смолы. В работах [3; 14; 23] представлены опыты с целью оценки адсорбции асфальтенов и смол из их смесей. Опыты проведены на комплектах образцов кварцевых песчаников и известняков (в каждом комплекте пять образцов).

Вначале для каждого образца было проведено определение величины адсорбции отдельно асфальтенов и смол (табл. 2.3, опыты 1, 2, 6, 7), затем из смесей при соотношении исходных концентраций 1:1 (опыты 3, 4 и 8, 9) и 1:3 (опыт 5).

По результатам опытов были сделаны следующие выводы:

1. Из смесей адсорбируются и асфальтены, и смолы.
2. При небольших близких равновесных концентрациях суммарная величина адсорбции асфальтенов и смол из их смесей (опыты 3, 4 и 8,9) примерно равна адсорбции асфальтенов из их индивидуальных растворов (опыты 1, 6).
3. Адсорбция асфальтенов из смеси со смолами значительно меньше, чем из растворов одних асфальтенов. В противоположность этому адсорбция смол из их смесей с асфальтенами больше, чем из растворов одних смол.
4. При увеличении содержания в смеси смол адсорбция асфальтенов значительно уменьшается, а смол возрастает (опыт 5).

Таблица 2.3

Адсорбция асфальтенов и смол из их смесей (растворитель – бензол)

№№ опытов	Адсорбат	Соотношение кон- центрации асфаль- тенов и смол в ис- ходном р-ре	Ср. общая, %	Адсорбция, мг/см ³ , V _n		
				Асфаль- тены	Смолы	Асфальтены + смолы
Песчаники						
1	Асфальтены	–	0,24	5,1	–	–
2	Смолы	–	0,34	–	1,7	–
3	Асфальтены +смолы	1:1	0,26	2,8	2,0	4,8
4	Асфальтены +смолы	1:1	0,26	2,4	2,2	4,6
5	Асфальтены +смолы	1:3	0,83	1,0	3,9	4,9
Известняки						
6	Асфальтены	–	0,29	3,0	–	–
7	Смолы	–	0,33	–	1,3	–
8	Асфальтены +смолы	1:1	0,31	1,1	1,9	3,0
9	Асфальтены +смолы	1:1	0,32	1,2	1,7	2,9

Особенность адсорбции асфальтенов и смол, наблюдающуюся в опытах с их смесями, видимо, можно объяснить тем, что адсорбированные смолы не вытесняются с твердой поверхности асфальтенами. При этом часть смол, по всей вероятности, ассоциирует на адсорбированных молекулах асфальтенов.

Следует особо подчеркнуть, что, судя по результатам опытов, асфальтены не подавляют адсорбцию смол, из смесей адсорбируются и асфальтены, и смолы.

В силу ряда причин, рассматриваемых ниже, смачиваемость минеральных поверхностей нефтями более сложное явление, чем смачиваемость низкомолекулярными флюидами. Для высокомолекулярных нефтяных систем анализ результатов экспериментов, полученных с использованием уравнения Юнга, часто оказывается слишком грубым. В настоящее время установлено, что на смачиваемость высокомолекулярных флюидов могут оказывать влияние не только термодинамические факторы – такие, как поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но и целый ряд других определяющих факторов, к которым относятся структурно-механические свойства граничных фаз на границе с минеральными поверхностями, реологические характеристики межфазных адсорбционных слоев на границах раздела раствор – воздух и раствор – органическая жидкость, конформационное изменение макромолекул смол и асфальтенов в поверхностных слоях и др. Действие вышеперечисленных факторов приводит к тому, что экспериментально измеренные значения краевых углов смачивания соответствуют метастабильным состояниям равновесия в непосредственной близости от линии контакта трех фаз, участвующих в смачивании, а не термодинамическому равновесию, характеризующемуся минимумом значения общей поверхностной энергии трехфазной системы. Таким образом, экспериментально измеренное значение угла смачивания будет отлично от значения юнговского равновесного угла.

Соответственно, закономерности смачивания минеральных поверхностей нефтями должны базироваться на учете энергетической неоднородности как минеральных поверхностей, так и физико-химической неоднородности углеводородной фазы вблизи линии смачивания.

Зависимость краевых углов смачивания от большого количества физико-химических и химических факторов осложняет явление закономерностей смачивания в высокомолекулярных углеводородных системах, но благодаря этому значительно расширяются технологические возможности регулирования смачивания минеральных поверхностей.

Смачиваемость высокомолекулярных систем зависит от свойств поверхностной фазы. Особую роль в смачиваемости играет *полярность граничной фазы*.

Полярными компонентами природных нефтей являются асфальтеновые и смолистые компоненты. Эти компоненты, адсорбируясь на минеральных поверхностях, изменяют полярность на межфазной границе. Изменение полярности граничных фаз обуславливает изменение смачиваемости. Изменение смачиваемости граничной фазой обусловлено тем, что ориентация молекул в мицеллах зависит от полярности соседствующей фазы. В процессе формирования граничной фазы на границе с полярной фазой граничная фаза обогащается полярными сегментами, а на границе – с неполярной – углеводородными радикалами (гидрофобными сегментами). Физико-химическим обоснованием такой модели изменения смачиваемости мицеллами асфальтенов и смол является правило уравнивания полярности дифильных молекул (правило П.А. Ребиндера).

Указанная гипотеза изменения смачиваемости позволяет объяснить особенности модификации минеральных поверхностей различного состава.

Так, наблюдаемые различия в смачиваемости силикатов и карбонатов могут быть объяснены тем, что силикаты стремятся адсорбировать простые органические основания, тогда как карбонаты – простые органические кислоты [4; 14; 27; 32]. Это происходит из-за того, что силикаты обычно имеют отрицательный заряд, образуя слабо кислотную поверхность в воде вблизи нейтрального рН, тогда как карбонаты имеют положительный заряд, образуя слабо основные поверхности [4; 14; 27; 32]. Эти поверхности будут предпочтительно адсорбировать компоненты противоположной полярности посредством реакции между кислотой и основанием. Смачиваемость силикатов будет в большей степени определяться органическими основаниями, тогда как на смачиваемость карбонатов будут в большей степени влиять органические кислоты. Это имеет место в экспериментах по адсорбции и изменению смачиваемости для относительно простых полярных

компонентов на песчаниках и карбонатах. Эти компоненты были растворены в неполярной нефти и затем измерялся краевой угол смачивания в системе нефть – вода – минерал на первоначально чистой, сильно гидрофильной поверхности кристалла. В целом, адсорбция и изменение смачиваемости имели место для основных компонентов на кислотной поверхности силикатов и для кислотных компонентов на основных поверхностях карбонатов. Кислотные компоненты имели очень незначительное влияние на силикаты, а основные компоненты оказывали очень маленькое воздействие на карбонаты [24; 32]. Отметим, однако, что большинство адсорбированных компонентов изменяли смачиваемость только от сильно гидрофильной до средне гидрофильной, а не до гидрофобной.

Кислотные компоненты, которые адсорбировались и изменяли смачиваемость карбонатов предпочтительнее, чем силикатов включали нафтеновую кислоту [32] и множество карбоксильных кислот (COOH), включая каприловую (восьмеричную) [32], пальмитиновую (шестнадцатеричную) [32], стеариловую (восемнадцатеричную) [32] и олеиновую (цис-9-восемнадцатеричную) кислоты. Основные компоненты, которые адсорбировались на кислотных силикатных поверхностях, включали изохинолин и октадециламин ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{H}_2$). Крам и Морроу с соавт. [74] изучали адсорбцию и изменение смачиваемости на кварце и доломите множества относительно низкомолекулярных компонентов, выделенных из природной нефти. Основные азотсодержащие компоненты давали наступающие углы смачивания до 66° (1,15 рад) (гидрофильность), с более высокими углами для кварца, чем для доломита. Исследованные серосодержащие компоненты давали углы до 40° (0,7 рад) или меньше с отсутствием систематических различий между двумя поверхностями. Краевые углы смачивания были либо стабильными или уменьшались со временем (т.е. система становилась более гидрофильной). Кислотные кислородосодержащие компоненты давали более высокие краевые углы на доломите, чем на кварце, вплоть до 145° (2,5 рад) для октановой кислоты ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$) и до 165° (2,9 рад) для ки-

слоты $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH})$. Заметим, однако, что кислородосодержащие кислотные компоненты, по-видимому, могут реагировать с доломитом постепенно, так что краевой угол смачивания нестабилен и система постепенно становится гидрофильной. Краш с соавторами отмечал, что среди тех относительно простых компонентов нет таких, которые могли бы образовать стабильную гидрофобную поверхность. Авторы сделали вывод, что компонентами нефти, ответственными за изменения смачиваемости, были высокомолекулярные полярные компоненты асфальтенов и смол.

В более сложных системах нефть – раствор – порода поверхность минералов не обязательно будет иметь предпочтение для компонентов *противоположной кислотности*. В простых системах, рассмотренных выше, каждое поверхностно-активное вещество испытывалось индивидуально, а воздействие химического состава раствора устранилось. Далее будет показано, что мультивалентные катионы могут способствовать адсорбции поверхностно-активных веществ той же кислотности, что и поверхность твердой фазы. Кроме того, адсорбция любого поверхностно-активного вещества из природной нефти может быть усилена или ослаблена адсорбцией других компонентов.

В табл. 2.4 в качестве примера приведены характеристики смачивания поверхности высокомолекулярных образований – гелей желатины и казеина. Поверхности этих гелей при их формировании граничили с неполярными фазами (воздух, парафин, фторопласт) и приобрели гидрофобный характер: на них краевые углы капли воды $\theta > 90^\circ$. При этом чем больше полярность подложки, с которой контактировал гель, тем сильнее выражена его гидрофобность (табл. 2.4). Напротив, поверхностный слой желатиновой пленки, образовавшейся на полярной подложке (стеклянная пластина), имеет гидрофильные участки и характеризуется краевым углом смачивания для воды $\theta < 90^\circ$.

Переход от гидрофильности к гидрофобности при изменении природы граничной фазы характеризует инверсию смачиваемости поверхностной фазы [27; 25]. Влияние природы граничной

фазы обуславливается действием этой фазы на специфику строения и ориентацию макромолекул поверхностного слоя в зависимости от полярности контактирующей фазы.

Таблица 2.4

Смачиваемость 14%-ного геля желатины разными жидкостями [21]

Жидкость	σ , мН/м	θ (град.) в зависимости от граничной фазы			
		стекло	парафин	фторопласт	воздух
Этанол	22,0	0	16	16	10
Декан	23,9	0	0	11	8
Тридекан	26,1	0	0	20	9
n-Ксилол	28,3	0	0	32	11
Мезитилен	28,5	0	0	35	12
Вазелиновое масло	30,0	6	13	40	18
Формамид	58,2	31	52	56	40
Глицерин	63,4	54	69	97	67
Воды	72,5	71	98	110	96

Гипотеза об изменении подвижности и предпочтительной ориентации мицелл асфальтенов и смол на внешней и внутренней поверхностях граничной фазы может объяснить некоторые экспериментально установленные факты. Так, известно [14], что при контакте нефти с минеральными поверхностями степень гидрофобизации поверхности определяется концентрацией смолоасфальтеновых компонентов в исследуемой нефти. Отмечалось также влияние времени контакта на значения измеряемого угла смачивания. С ростом времени контакта степень гидрофобности поверхности растет.

Вышеприведенные экспериментальные результаты согласуются с расчетами на основе молекулярной теории смачивания: работа адгезии жидкости к твердому телу $W_A = \sigma(1 + \cos\theta^0)$ в соответствии с теорией Фоукса определяется уравнением:

$$W_A = 2(\sigma\sigma_s)^{1/2} \left(\sigma^d \sigma_s^d / \sigma\sigma_s + \sigma^p \sigma_s^p / \sigma\sigma_s \right)^{1/2}, \quad (2.4)$$

где σ , σ^d и σ^p – поверхностное натяжение жидкости и его дисперсионная и полярная компоненты; σ_s , σ_s^d и σ_s^p – энергия Гиббса поверхности твердого тела и ее дисперсионная и полярная компоненты.

Расчеты по уравнению (2.4) показывают, что на внешней поверхности геля желатины превалируют дисперсионные взаимодействия ($\sigma_s^d=29,2$ мДж/м²). Вклад полярных взаимодействий крайне незначителен ($\sigma_s^p=0,6$ мДж/м²). Таким образом, поверхность геля желатины, обращенная к воздуху, практически полностью гидрофобна. На поверхности свежего среза превалируют полярные взаимодействия ($\sigma_s^p=43,3$ мДж/м², а $\sigma_s^d=14,5$ мДж/м²). Эти различия объясняются разным конформационным состоянием макромолекул желатины на наружной поверхности геля и внутри него.

В таблице 2.5 приведены краевые углы воды и органических жидкостей на 20%-ном геле желатины – на его внешней поверхности (на границе с воздухом) и на внутренней поверхности (после свежего среза). Внешняя поверхность геля обладает высокой гидрофобностью: на ней краевой угол воды примерно такой же, как на парафине (108–110 °С). Внутренние же поверхности гелей желатины гидрофильны [10]. Это различие соответствует правилу уравнивания полярностей: на границе с воздухом происходит предпочтительная ориентация гидрофобных участков макромолекул желатины, а в сторону иммобилизованного раствора внутри геля предпочтительно ориентируются гидрофильные сегменты.

Таблица 2.5

Краевые углы разных жидкостей на поверхностях 20%-ного геля желатина [9]

Жидкость	σ , мН/м	θ , град.	
		на внешней поверхности	на внутренней поверхности
Вода	72,8	111	36
Формамид	58,2	74	31,5
Метиленидид	50,8	59	64

Физико-химический гистерезис

Как отмечалось в главе 1.6, одной из причин гистерезиса смачивания минеральных поверхностей является физико-химическое взаимодействие исследуемых флюидов и минеральных поверхностей.

Смачивание граничных слоев водой характеризуется резко выраженным гистерезисом краевых углов натекания и отекания. Особенно ярко проявляется так называемый порядковый гистерезис – различие краевых углов в зависимости от последовательности, в которой происходит контакт жидкостей с поверхностью геля. Например, при нанесении капли воды на 10%-ный гель желатин в среде бензола $\theta=146^\circ$ (т.е. первым контактирует бензол, а капля воды должна «оттеснить» его с поверхности геля); при нанесении же капли бензола на гель, предварительно помещенный в воду, $\theta=35^\circ$ [21]. Причины гистерезиса весьма важны для понимания механизма изменений, происходящих с поверхностным слоем при контакте с полярной и неполярной средой (жидкостью или газом). В связи с этим представляет интерес исследование гистерезиса смачивания на простых системах – на гидрогелях некоторых полимеров (полигидроксиэтилметакрилата, полиакриламида и др.) [20]. Были измерены краевые углы натекания θ_a и оттекания θ_r воды на этих поверхностях в контакте с воздухом и октаном.

Для всех исследованных гидрогелей характерен большой гистерезис краевых углов. Он не связан с шероховатостью подложки; отсутствуют в этих системах и процессы, которые могли бы изменить свойства поверхностного слоя при контакте их с водой (гидратация, растворение, осаждение примесей, гидролиз). Решающую роль в возникновении гистерезиса отводят стереохимическому фактору, под которым понимаются конформационные изменения в цепях и сегментах макромолекул поверхностного слоя при контакте с водой [57; 28; 25].

Влияние деформации граничной фазы на смачиваемость

Другая важная особенность смачивания адсорбционных слоев состоит в том, что при определенных условиях краевые углы за-

висят от деформаций поверхностного слоя геля, происходящих в непосредственной близости от периметра смачивания.

Положим, что механическая прочность адсорбционных слоев растет с увеличением концентрации смоло-асфальтеновых компонент [23; 28]. Соответственно, деформации поверхностного слоя гораздо заметнее у слоев, полученных из малоконцентрированных смесей. Поэтому краевые углы воды на поверхности адсорбционных слоев сильно зависят от их концентрации (c) в испытуемой нефти. При $c < 0,7\%$ капля воды не удерживается на поверхности геля, а быстро «погружается» внутрь него. В узком интервале $c = 1-2\%$ капля воды уже удерживается на геле, но вблизи нее наблюдаются заметные деформационные изменения поверхностного слоя: на периметре смачивания образуется рант высотой до 0,1 мм, а под каплей возникает лунка глубиной до десятых долей миллиметра. При увеличении концентрации желатины высота ранта и глубина лунки уменьшаются. При $c > 3\%$ поверхностный слой геля желатины становится настолько жестким, что он уже не испытывает заметных деформаций. Макрокраевые углы капли воды возрастают до $120-125^\circ$, т.е. они значительно больше, чем на парафине [1; 2; 5; 9; 11]. Причиной этого различия является шероховатость поверхности концентрированных гелей.

Исследования, проведенные М.А. Гейманом и др. (1955 г.) на примере нефти Ромашкинского месторождения, показали зависимость смачиваемости β_{12} ($\beta_{12} = \cos\theta$) от концентрации нефтяного раствора (рис. 2.8). Из рис. 2.8 следует, что имеется зависимость смачиваемости минеральной поверхности кальцита от логарифма концентрации нефти в растворе толуола.

Резкое различие в смачивании «мягких» и «жестких» гелей присуще не только гелям желатины. Так, при исследовании гелей казеина было обнаружено, что при концентрациях меньше 10% капля воды не удерживается на их поверхности, при $c = 10-15\%$ гели становятся достаточно жесткими и краевые углы возрастают до $105-108^\circ$. Резкое возрастание макрокраевых углов в узком интервале концентраций обнаружено и на гелях других веществ (агара, поливинилового спирта). Таким образом, «пороговая» за-

зависимость краевых углов от концентрации представляет характерную особенность смачивания многих гелей. Причина такой зависимости заключается в следующем. Малоцентрированные гели имеют низкую прочность (предельное напряжение сдвига $P_{к1}$), поэтому давление p , создаваемое каплей, вызывает в поверхностном слое значительные деформации. При больших концентрациях значения $P_{к1}$ достаточно велики и отношение $p/P_{к1} \ll 1$, в результате поверхностный слой геля уже не испытывает заметных деформационных изменений.

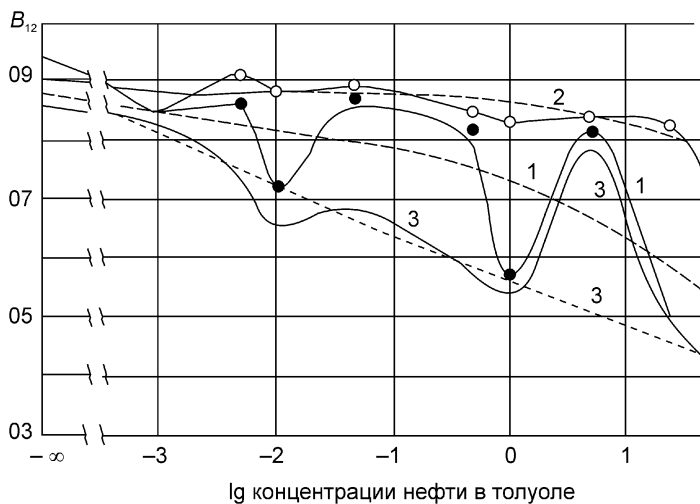


Рис. 2.8. Изменение смачиваемости кальцита, обработанного толуольными растворами ромашкинской нефти, при атмосферном и при высоком давлениях

Гистерезисное смачивание $B_{12}=f(c)$: кальцит–капля воды воздух:

• -1 кг/см^2 , $\bullet -12 \text{ кг/см}^2$, $\times -350 \text{ кг/см}^2$; пунктиром показана основная закономерность изменения смачиваемости от давления

Сильное влияние структурно-механических свойств граничных слоев на их смачивание подтверждает ряд других экспериментов. Например, в мало концентрированных системах предельное напряжение сдвига гелей $P_{к1}$ нарастает до постоянного уровня в течение нескольких суток [10; 16], соответственно и краевые

углы воды на этих гелях зависят от времени их формирования. Зависимость θ от времени τ для гелей белков удовлетворительно описывается эмпирическим соотношением

$$\theta = A \lg \tau/\tau_0, \quad (2.10)$$

где A – коэффициент, зависящий от концентрации белка; τ_0 – время начала структурообразования.

Аналогичный характер имеют зависимости $\theta=f(\tau)$ для гелей других веществ, например, для казеина, агара, поливинилового спирта [17; 29; 25; 21].

Зависимости $\theta=f(\tau)$ согласуются с кинетическими закономерностями процесса структурообразования в белковых системах. Известно, что нарастание предельного напряжения сдвига белковых гелей $P_{к1}$ при изменении времени структурообразования происходит тем быстрее, чем больше концентрация белка. Кинетика процесса структурообразования удовлетворительно описывается логарифмическим соотношением:

$$P_{к1} = B \lg \tau/\tau_0, \quad (2.11)$$

где B – коэффициент (мН/м^2), который растет с увеличением концентрации белка.

Таким образом, кинетические закономерности формирования поверхностных слоев белковых гелей, характеризуемых смачиваемостью, и процессами структурообразования этих гелей имеют определенные аналогии. Этот вывод подтверждается также результатами, полученными при изучении тиксотропных эффектов. После механического разрушения образца желатинового геля и последующего тиксотропного восстановления геля краевые углы воды постепенно возрастают. Характерно, что период возрастания краевых углов до постоянного уровня примерно такой же, как и период тиксотропного восстановления структурно-механических свойств гелей желатины той же концентрации.

Главный вывод, который следует из сопоставления смачиваемости и структурно-механических свойств состоит в следующем. Краевые углы и реологические характеристики можно регулировать с помощью одних и тех же физико-химических и химиче-

ских факторов. Поскольку структурообразование в белковых системах изучено весьма подробно, облегчается выбор методов управления смачиваемостью поверхностных слоев.

Список литературы, использованной в Главе 2

1. Абрамзон А.А., Головина Н.Л., Зайченко Л.П., Калева Б.М., Черпалова Т.Н. Изучение угла смачивания инвертирующих поверхностей. Коллоидн. д., 1978, т.40, №1, С.114–115.

2. Боброва Л.Е. Структурообразование в гелях желатины. Дис.канд. хим. наук М., 1971, 161 с.

3. Богачёва Е.Н. Закономерности формирования и разрушения межфазных адсорбционных слоев и эмульсионных плёнок DI-ХТ-Дио. канд. хим. наук. М.: 1981. 155 с.

4. Горшков В.С. Физическая химия силикатов и других силикатных соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Фёдоров. – М.: Высшая школа, 1988. 400 с.

5. Гугля В.Г., Иванов Г.А., Семенова З.А. Определение термодинамических характеристик с помощью пьезоэлектрического микровзвешивания. Заводск. лаб., 1940, т. 36, № 3, С. 289–292.

6. Гуляян Ю.А. Физико-химические основы технологии стекла / Ю.А. Гуляян. Владимир: Транзит–ИКС, 2008. 736 с.

7. Дерябин В.А. Физическая химия стекла / В.А. Дерябин. – Екатеринбург: УрФУ, 2010. 231 с.

8. Дерягин Б.В. О зависимости краевого угла от микрорельефа или шероховатости смачиваемой поверхности. Докл. АН СССР, 1946, т. 51, №7, С. 357–360.

9. Зимкин Е.А., Ключевич В.Ф. Адсорбция желатины на галогенидах серебра. В сб. Международный конгресс по фотографической науке. М.: Внешторгиздат, 1970, С. 212–215.

10. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974. 268 с.

11. Кантор Л.А., Абдиев К.С., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Связь характеристик избирательного смачивания и устойчивости эмульсий, стабилизированных белками. Докл. АН СССР, 1982, т.262, №5, С. 649–652.

12. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.

13. Мазо В.К. Исследование взаимодействия белков с анионными ПАВ в объеме водной фазы и на границах раздела фаз различной природы. Дис. канд. хим. наук. М.: 1974. 126 с.

14. Мархасин И.Л., Строкина В.Р., Гусманова Г.М. К вопросу о формировании аномального слоя нефти на контакте с кварцевым песком. // Известия вузов. Сер. Нефть и газ. 1975. № 12. С. 33–37.

15. Машнина Н.В., Горюнов Ю.В., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Зависимость смачиваемости гелей желатины от их структурно-механических свойств. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 2, С. 571–574.

16. Миронюк Н.В., Горюнов Ю.В., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Влияние времени формирования адсорбционных слоёв белков на поверхности твёрдых тел на их смачиваемость водой. Вестник Моск. ун-вер., сер. 2, Химия, 1982, т. 25, С. 241–245.

17. Миронюк Н.В., Бусол Т.Ф., Тарасович Б.Н., Горюнов Ю.В., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Зависимость поверхностных свойств межфазных адсорбционных слоёв желатины от конформационного состояния макромолекул. Высокомолекул. соед., Б., 1982, т. 24, с. 391–395.

18. Псарёв В.И. Анализ процессов огрубления тонких дисперсных систем / В.И. Псарёв, Л. А. Пархоменко // Физика твёрдого тела. – 2006. – Т. 48, вып. 2. – С. 243–247.

19. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Абрамзон А.А., Бочаров В.В. и др. / под ред. Абрамзона А.А., Гаевого Г.М. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.

20. Полщук А.А., Иорданский А.Л., Банков Г.Е. Диффузионно-кинетическая модель адсорбции плазменных белков на гидрофобной полимерной поверхности. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, 6, – С. 1451–1435.

21. Пчелин В.А. Поверхностные свойства белковых веществ. М.: Гизлегпром, 1951. – 147с.

22. Пчелин В.А., Короткина И.И. Строение и физико-химические свойства поверхностных слоев высокомолекулярных соединений. I. Молекулярная структура поверхностных слоев студней желатины. Ж. физ. хим., 1938, т. 12, – С. 50–58.

23. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные неуглеродные соединения нефти: Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. – 270 с.

24. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976, – 251 с.

25. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В., Киселёва Н.В., Измайлова В.И., Смачиваемость и поверхностные свойства межфазных адсорбционных слоёв белков. – Коллоидн. ж., 1985, т. 45, № 6, С. П62–П67.

26. Сургучев М.Л., Желтов Ю.В., Симкин Э.М. Физико-химические микропроцессы в нефтегазоносных пластах. М.: Недра, 1984. – 215 с.

27. Тульбович Б.И. Коллекторские свойства и химия поверхности продуктивных пород. Пермь: Пермское книжное издательство, 1975. – 274 с.

28. Хайрединов Н.Ш., Кукушкина Е.А., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. Новые представления о химическом составе поверхности порового пространства нефтяных коллекторов. // Доклады АН СССР. – 1985. т. 282. № 5. – С. 1183–1185.

29. Холленд Л. Плёночная микроэлектроника. М.: Мир, 1968, с. 366.

30. Abdurashitov S.A., Guesinov M.F. and Tairov N.D. Effect of Different Rock Fractions Upon the Adsorption of Asphaltenes From Petroleum of the Balakhay–Sabunchi–Ramaninsk Deposits. *Isv. Vyssh. Ucheb. Zaved.* (1966) 9, No. 10, 63–65. English translation available from the John Crerar Library. Translation No. 71–14451–081.

31. Andresen K.H. Discussion of Nature and Importance of Surface Forces in Production of Petroleum. *Drill. And Prod. Prac. API, New York City* (1939) 442–448.

32. Anderson, W.G. Wettability Literature Survey – Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability. *Journal of Petroleum Technology*, (1986) 38, 1125–1144.

33. Baldwin B.A. and Gray P.R. Fluid-Surface Interactions in Oil Reservoirs. paper SPE 4925 (1973) available at SPE, Richardson, TX.

34. Bartbour F.A. Barbour R.V. and Petersen J.C. A Study of Asphalt–Aggregate Interaction Using Inverse Gas–Liquid Chromatography. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* (1974) 24, 645–654.

35. Benner F.C. and Bartell F.E. The Effect of Polar Impurities Upon Capillary and Surface Phenomena Petroleum Production *Drill. and Prod. Prac., API, New York City* (1942) 341–348.

36. Benner F.C., Riches, W.W. and Bartell F.E. Nature and Importance of Surface Forces in Production of Petroleum. *Drill. and Prod. Prac., API, New York City* (1939) 442–448.

37. Benner, F.C., Dodd, C.G., and Bartell F.E. Displacement Pressures for Petroleum Oil–Water–Silica Systems. *Oil & Gas J.* (Nov. 12. 1942) 41, No. 27, 199–208.

38. Benner F.C., Dodd C.G., and Bartell F.E. Evaluation of Effective Displacement Pressures for Petroleum Oil–Water–Silica Systems. *Fundamental Research on Occurrence and Recovery of Petroleum*, API, New York City (1943) 85–93.

39. Berezin V.M., Yarygina V.S, and Dubrovina N.A. Adsorption of Asphaltenes and Tar From Petroleum by Sandstone. *Neftepomysl. Delo* (1982)

5, 15–17. English translation available from the John Crerar Library, Nranlation No 83–10107–08G.

40. Brown C.E. and Neustadter E.L. The Wettability of Oil/ Water/Silica Systems With Reference to Oil Recovery. *J. Cdn. Pet. Tech.* (July–Sept. 1980) 19, No. 3, 100–110.

41. Chilingar G.V. and Yen T.F. Some Notes on Wettability and Relative Permeabilities of Carbonate Reservoir Rocks, II. *Energy Sourccs* (1983) 7, No. 1, 67–75.

42. Collins S.H. and Melrose J.C. Adsorption of Asphalten- and Water on Reservoir Rock Minerals. Paper SPE 11800 presented at the 1983 SPE Intl. Symposium on Oilfield and Geothermal chemistry, Denver, June 1–3.

43. Craig F.F. The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding, Monograph Series, SPE, Richardson, TX (1971) 3.

44. Cuiec L.E. Restoration of the Natural State of Core Samples. Paper SPE 5634 presented at the 1975 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Sept. 28–Oct. 1.

45. Cuiec L.E. Study of Problems Related to the Restoration of the Naturi State of Core Samples. *J. Cdn. Pet. Tech.* (Oct. –Dec.1977) 16, No.4. P. 68–80.

46. Denekas M.O. et al. Materials Adsorbed at Crude Petroleum Water Interfaces: Isolation and Analysis of Normal Paraffins of High Molecular Weight. *Ind/ Eng. Chem.* (May 1951) 43, No. 5. P. 1165–1169.

47. Denekas M.O., Mattax C.C., and Davis G.T. Effect of Crude Oil Components on Rock Wettability *Trans, AIME* (1959) 216. P. 330–333.

48. Dodd C.G., Moore, J.W. and Denekas M.O. Metalliferous Substances Adsorbed at Crude Petroleum–Water Interfaces; *Ind. Eng. Chem.* (Nov. 1952) 44, No. 11. P.2585–2590.

49. Dodd C.G. The Rheological Behavior of Films at Crude Petroleum–Water Interfaces. *J. Phys. Chem.* (May 1960) 64, No. 5. P. 544–550.

50. Donaldson E. C. Oil–Water–Rock Wettability Measurements. Preprints American Chemical Soc. Div. of Petroleum Chemistry (March 29–April 3, 1981) 26, No. 1. P. 110–122.

51. Dunning H.N., Moore J.W., and Denekas M.O. Interfacil Activities and Porphyrin Cements of Petroleum Extracts. *Ind. Eng. Chem.* (Aug. 1953) 45, No. 8. P. 1759–1765.

52. Dunning H.N., Moore J.W. and Myers, A.T. Properties of Porphyrins in Pemoleum, – *Ind. Eng. Chem.* (Sept. 1954) 46, No. 9. P. 2000–2007.

53. Ensley E.K., and Scholz, H.A. A Study of Asphalt–Aggregate Interaction by Heat of Immersio/ *J. Inst. Pet.* (March 1972) 58, No. 560. P. 95–101.

54. Gaudin A.M. and Chang C.S. Adsorption On Quarts, From An Aqueous Solution, of Barium and Laurate Ions, Trans. AIME–Mining Engineering (Feb. 1952) 193. P.193–201.

55. Gaudin A.M., Fuerstenau D.W. Quarts Flotation with Anionic Collectors/ Trans AIME – Mining Engineering (Jan 1955) 202. P. 66–72.

56. Hasiba H.H. and Jessen F.W. Film Forming Compounds From Crude Oils, Interfacial Films and Paraffin Deposition. J. Cdn. Pet. Tech. (Jan.–March 1968) 7, No. 1. P. 1–12.

57. Hasiba H.H. and Jessen F.W. Film Properties of Interface Active Compounds Adsorbed From Crude Oil at the Oil / Water Interface, paper SPE 1747 (1968) available at SPE, Richardson, TX.

58. Jennings H.Y. Surface Properties of Natural and Synthetic Porous Media. Producers Monthly (March 1957) 21, No. 5.

59. Johansen R.T. and Dunning H.N. Relative Wetting Tendencies of Crude Oil by the Capillarimetric Method. Producers Monthly (Sept. 1959), No. 11. P. 20–22.

60. Johnson R., Dettre R. (1964) Contact angle hysteresis II. Contact angle measurements on rough surfaces. – Adv. Chem. Ser. 43, 1964. P. 112–135.

61. Johnson R.Jr., Dettre R. Wettability and contact angles In Y Matejivic (ed.) Surface Science, 1969. Vol. 2, John Wiley and Sons, New York. P. 85–153.

62. Kimbler O.K., Red R.L., and Silberberg I, H. Physical Characteristics of Natural Films Formed at Crude Oil–Water Interfaces. *SPEI* (June 1966) 153–66. Trans., AIME, 247.

63. Kuskov M.M. and Mekenitskaya L.I. A Study of the State of Connate Water in Oil Reservoirs. Research in Surface Forces, B.V. Deryagin (ed.) English translation by Consultants Bureau, New York City (1963). P.12–18.

64. Lee L. Adhesion and surface–hydrogen–bond components for polymers and biomaterials. – J. Adhesion, 1998. P. 1–18.

65. Leja J. Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Press, New York City (1982).

66. Lowe A.C. Phillips M.C, and Riddiford A.C. On the Wetting of Carbonate Surfaces by Oil and Water, J. Cdn. Pet., Tech. (April–June 1973) 12, No. 44, P. 33–40.

67. Lyutin L.V. and Oleinik I.P. Adsorption of Asphaltenes by Quartz, 23 Naudin. – Tekhn. Sb. Po Dobyche Nefti. Vses. Nefte–Gas. Nauchn. – Issled Inst. (1962) 16, p. 78–81. English translation available From the John. Crerar Library, Translation No. 65–12831.

68. Lyutin L.V. and Burdyn T.A. Adsorption of Asphaltenes in a Stratum and Its Effect on Permeability and Oil Production. Tr. Vses. Neftegasov. Nauch. – Issled. Inst. (1970) 53, p. 117–130. English translation available from the John Crerar Library, Translation No. 75–10925–081.

69. Marsden S.S. and Khan S. The Wettability of the Bradford Sand. II. Pyrolysis Chromatography Studies. Producers Monthly, (Jun. 1965) 29, No. 6, p. 10–14.

70. Marsden S.S. and Nikias P.A. The Wettability of the Bradford Sand. I. Producers Monthly (May 1962) 26, No. 5, P. 2–5.

71. McCaffery F.G., Sigmund P.M., and Fosti J. E. Pore Space And Displacement Characteristics of Carbonate Reservoir Rocks. Proc. Canadian Well Logging Society Formation Evacuation Symposium, Calgary (1977) B1–B16.

72. McKay, J.F. et al. Petroleum Asphaltenes: Chemistry and Composition. Analytical Chemistry of Liquid Fuel Sources: Tar sands, Oil Shale, Coal, and Petroleum. P.C. Uden (ed.). Advances in Chemistry Series. American Chem. Soc. Washington, DC (1978) 170. P. 128–142.

73. Moore J.W. and Dunning, H.N. Interfacial Activities and Porphyrin Contents of Oil-Shale Extracts. Ind. Eng. Chem. (July 1955) 47, No. 7. P. 1440–1444.

74. Morrow N.R., Cram P.J., and McCaffery F.G. Displacement Studies in Dolomite With Wettability Control by Octanoic Acid. SPEJ (Aug. 1973) 221–232; Trans. AIME. 255 p.

75. Morrow N.R., Lim, Lim H.T., and Ward, J.S. Effect of Crude Oil-Induced Wettability Changes on Oil Recovery. SFEFE (Feb. 1986) P. 89–103.

76. Mungan N., and Moory E.J. Certain Wettability Effects on Electrical Resistivity in Porous Media. *J. Cdn. Pet. Tech.* (Jan.–March 1968) 7, No. 1. P. 20–25.

77. Neumann A., Good R. Thermodynamics of contact angles, I. Heterogenous solid surfaces. *J Colloid and Interface Sci.* 1972, 38, 341–358.

78. Neumann A., Good R. Techniques of measuring contact angles. – 145 – In: *Surface and Colloid Science. Experimental methods.* N.Y. – London Plenum Press, 1976, v. 11. P. 31–93

79. Neumann H.J. Paczynska–Lahme B and Severin D: Composition and Properties of Petroleum, Halsted Press New York City. (1981) 1–46, p. 109–113.

80. Reisberg J. and Doscher T.M. Interfacial Phenomena in Crude Oil–Water Systems. Producers Monthly, 21, No. 1 (Nov. 1956). P. 43–50.

81. Schuhmann R. and Prakash B. Effect of $BaCl_2$ and Other Activators on Soap Flotation of Quartz. Trans, AIME–Mining Engineering (May 1960) 187. P. 591–600.
82. Sharma C.P., Clark G.C.F., Williams D.F. The adsorption of proteins on metal surfaces. – Engineering in Medicine, 1981, v. 10, ITo.1. P. 11–16.
83. Seifert W.K. and Howells W.G. Interfacially Active Acids in a California Crude Oil. Analytical Chemistry (April 1969) 41, No. 4. P. 554–562.
84. Seifert W.K. and Teeter R.M. Identification of Polycyclic aromatic and Heterocyclic Crude Oil Carboxylic Acids. Analytical Chemistry (June 1970) 42, No. 7. P. 750–758.
85. Sinnokrot A.A. and Chilingar G.V. Effect of Polarity and Presence of Carbonate Particles on Relative Permeability of Rocks. A Review. The Compass of Sigma Gamma Epsilon (Jan. 1961) 39, No. 2. P. 115–120.
86. Snyder L.R. and Buell B.E. Composition Type Separation and Classification of Petroleum by Titration, Ion Exchange, and Adsorption. J. Chem. Eng. Data (Oct. 1966) 11, No. 4. P. 545–553.
87. Snyder L.R.: Petroleum Nitrogen Compounds and Oxygen Compounds Accounts of Chemical Research (Sept. 1970) 3, No. 9. P. 290–299.
88. Somasundaran P. Interfacial Chemistry of Particulate Flotation. Advances in Interfacial Phenomena of Particulate/Solution/Gas Systems. Applications to Flotation Research, P. Somasundaran and R.B. Grieves(eds.) AIChE Symposium Series (1975) 71, No. 150, 1–15.
89. Somerson W.H. and Radke C. J. Role of Clays in the Enhanced Recovery of Petroleum, paper SPE 8845 presented at the 1980 SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, OK, April 20–23.
90. Speight J.G. and Moschopedis S.E. On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. Chemistry of Asphaltenes, J.W. Bunger and N.C. Li (eds.), Advances in Chemistry Series, American Chemical Soc., Washington, DC (1981) 195, 1–15.
91. Strassner J.E. Effect of pH on Interfacial Films and Stability of Crude Oil–Water Emulsions. *JPT* (March 1968) 303–12; Trans., AIME, P. 243.
92. Treiber L.E., Archer D.L., and Owens W.W. A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil Producing Reservoirs, SPEJ (Dec. 1972) 531–540 Trans, AIME. 253 p.
93. Wagner O.R. and Leach, R.O. Improving Oil Displacement Efficiency by Wettability Adjustment. Trans., AIME (1959) 216. P. 65–72.
94. Wenzel R. Resistance of solid surfaces to wetting by water. – Ind. Eng. Chem. 1936. 28. P. 988–994.

Раздел II

СТРУКТУРНАЯ СМАЧИВАЕМОСТЬ НЕФТЕГАЗОВЫХ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ

Глава 3. Микроструктурная смачиваемость коллекторов нефти и газа

3.1. Типы смачиваемости пластовых систем

В зависимости от тенденции одной жидкости распространяться или присоединяться к твердой поверхности в присутствии других несмешивающихся жидкостей коллекторы принято делить на гидрофильные (смачиваемые водой), когда вода заполняет мелкие поры и контактирует с большей частью поверхности, гидрофобные (не смачиваемые водой), когда нефть заполняет мелкие поры и контактирует с большей частью поверхности. Если нет предпочтительного взаимодействия породы с нефтью и водой, то такую смачиваемость называют нейтральной.

3.2. Избирательная смачиваемость

Так как внутренняя поверхность пор состоит из различных минералов с различными химическими и адсорбционными свойствами, то возникает гетерогенная (избирательная) смачиваемость [17]. При этом следует отличать гетерогенную смачиваемость от промежуточной, когда отсутствует предрасположенность к смачиванию каким-либо флюидом [16].

В 1973 г. R.A. Salathiel ввел новое понятие «смешанная смачиваемость» как специальный тип гетерогенной смачиваемости,

при котором гидрофобные поверхности образуют сквозные пути по крупным порам, а мелкие поры остаются смоченными водой [26].

3.3. Микроструктурная смачиваемость

В 1990 году Н.Н. Михайловым с соавторами была исследована возможность существования связи между размерами пор и смачиваемостью, которая некоторое время существовала только как гипотеза [3]. В 1995 году М. Robin с соавторами [24; 25] провели опыты по исследованию смачиваемости образцов на сканирующем электронном микроскопе на искусственно приготовленных образцах с гидрофильным или гидрофобным характером смачивания и на естественных образцах песчаников и карбонатных пород со смешанной смачиваемостью. Методика исследований позволяла визуально наблюдать капиллярный подъем флюида в образцах породы. Было показано, что в карбонатных породах со смешанной смачиваемостью нефть появлялась сначала в самых крупных порах. Для образцов песчаника с вкраплениями каолинита гидрофобность не была связана с порами определенного размера, правда авторы указывают, что не уделяли этому обстоятельству внимания. Как видно из данного опыта, в естественных условиях гидрофобность смешанных по смачиваемости кернов может быть связана как с большими, так и с малыми порами.

При движении многокомпонентных смесей, таких как газ, конденсат, нефть, через породы коллектора нефти и газа происходит селективное осаждение их во внутривпоровом пространстве в результате ряда процессов. Таким образом, становится очевидным, что ранее существовавшая типизация смачиваемости не является полной из-за отсутствия учета микроструктурных неоднородностей пласта. Авторами [3] было введено новое понятие «микроструктурная смачиваемость». Данное понятие учитывает тот факт, что гидрофильные и гидрофобные участки смачивания

приурочены к порам и капиллярам определенного размера и конфигурации, что приводит к неоднородности смачивания на уровне отдельных пор (микроуровень) [8; 9; 10].

Микроструктурная смачиваемость приводит к необычным явлениям при двухфазной фильтрации и требует специального учета для обоснования технологий извлечения углеводородов из пластов с микроструктурным типом смачивания. Выявлено, что микроструктурная смачиваемость влияет на фазовую и относительную фазовую проницаемости: на форму кривой относительной фазовой проницаемости влияет то, какие именно элементы структуры порового пространства (мелкие проводящие капилляры или крупные поры) являются смачиваемыми водой. Микроструктурная смачиваемость влияет также на капиллярное давление, неподвижную водо- и нефтенасыщенность, и в конечном итоге обуславливает углеводородоотдачу пласта [14].

3.4. Геолого-физические условия формирования микроструктурной смачиваемости

Итак, в процессе гидрофобизации уменьшается количество свободных пор, нефть занимает поры разного размера и в разных формах (пленочная, менисковая, контактная), изменяется конфигурация порового пространства (в присутствии углеводородов конфигурация сглаживается). Эти явления приводят к необходимости детально изучить физику гидрофобизации на микроуровне. Гидрофобизация на уровне пор и каналов формирует микроструктурную смачиваемость, т.к. поры различного размера и формы по-разному гидрофобизированы и, следовательно, имеют различную смачиваемость. В результате адсорбции активных компонентов нефти на поверхности нефтемещающих пород формируются участки с измененной смачиваемостью.

Возникновение микроструктурной смачиваемости определяется стадиями формирования и изменения состояния залежей углеводородов [4]. Можно выделить следующие этапы: первичное за-

мещение воды нефтью (первичный дренаж); адсорбционное взаимодействие нефти с минералами, слагающими внутриворонную поверхность; периодическое заполнение ловушки водой (спонтанная пропитка); изменение пластового давления (вынужденная пропитка; последующее внедрение нефти (вторичный дренаж). Все эти этапы формируют структуру природного нефтенасыщения коллектора [13]. На уровне отдельных пор расположение нефти и воды контролируется капиллярными силами, величина которых зависит от локальных радиусов кривизны границы раздела фаз и наличия водонепроницаемых пленок на поверхности пор.

Формирование микроструктурной смачиваемости рассматривается на модели поры в виде симметричной звезды (рис. 3.1), когда четыре стержня или песчинки, соприкасаясь друг с другом, образуют сечение, в центр которого можно вписать окружность. Гравитационными и концевыми силами пренебрегают [21].

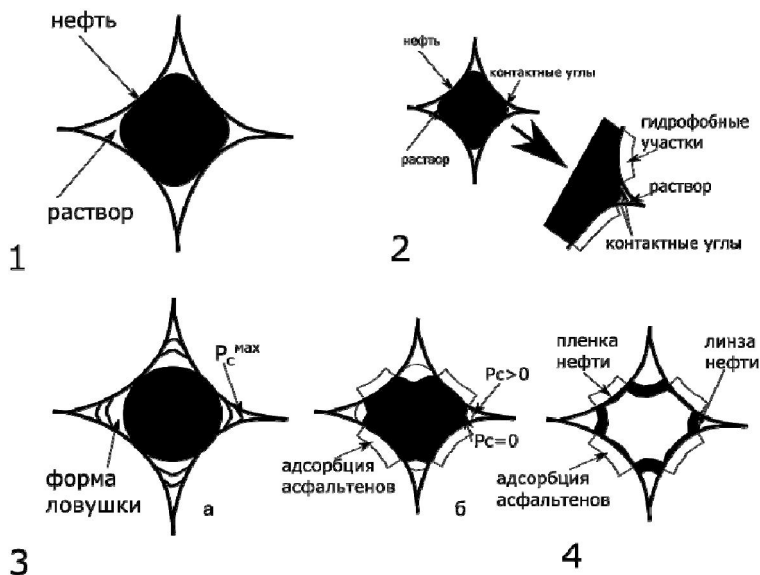


Рис. 3.1. Схема процесса образования микроструктурной смачиваемости: 1 – гидрофильная пора после проникновения нефти, 2 – пора со смешанной смачиваемостью, 3 – самопроизвольная пропитка, 4 – вынужденная пропитка

Капиллярное давление P_c на уровне отдельной поры в соответствии с уравнением Юнга–Лапласа зависит от главных радиусов кривизны r_1 и r_2 и поверхностного натяжения (σ). Однако в процессе формирования залежи нефть замещает воду не полностью, и в некоторых частях поры остается вода, образуя смачивающую пленку на внутрипоровой поверхности. Эта пленка, толщиной h генерирует расклинивающее давление $\Pi(h)$, обусловленное силами Дерягина, которые необходимо учесть в капиллярном давлении. Соответственно, расширенное соотношение Юнга–Лапласа для капиллярного давления будет (формула 3.1):

$$P_c = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \Pi(h), \quad (3.1)$$

Расклинивающее давление $\Pi(h)$ зависит от толщины смачивающей пленки h . Для тонких пленок (~ 100 нм) величина $\Pi(h)$ велика по сравнению с другими членами соотношения (3.1). Для плоских участков пленки равновесное капиллярное давление $P_c = \Pi(h)$.

Расклинивающее давление контролирует и локальный угол смачивания (Θ) (формула 3.2) [27]:

$$\cos \theta - 1 = \frac{1}{\sigma} \left[\int_h^{h_p} \Pi(\xi) d\xi - (h_p - h) \Pi(h) \right], \quad (3.2)$$

где h , h_p – равновесная и базовая толщина пленки расклинивающего давления; ξ – фиктивная переменная интегрирования. В соотношении (3.2) $h_p/a_m \ll 1$ (a_m – средний радиус окружности, вписанный в пору). Для толстых пленок $\Theta = 0^\circ$, для тонких $0 < \Theta < 90^\circ$.

Из соотношения (3.2) следует, что локальный угол смачивания (Θ) зависит от конфигурации кривизны внутрипорового пространства и характера параметров пленки при замещении воды нефтью.

Ниже представлены этапы формирования углеводородной залежи.

1. Первичный дренаж и адсорбция асфальтенов. В природный полностью водонасыщенный коллектор (все поверхности и

углы пор заполнены водой) начинает поступать нефть. Нефть занимает центральную часть поры, в углах по-прежнему остается вода. При этом капиллярное давление увеличивается, пленки воды истончаются и расклинивающее давление увеличивается. У каждой поры свое капиллярное давление на входе, которое задается формулой 3.3 (для пор в виде звезды с углом смачивания $= 0^\circ$, капиллярное давления входа задается формулой 3.3). Также каждая размерная пора имеет свое критическое капиллярное давление, которое задается формулой 3.4. При достижении его, пленка воды становится нестабильной и подверженной истончению и разрыву [27].

$$\frac{aP_c^\theta}{\sigma} = 1,86, \quad (3.3)$$

$$P_c^* = \Pi^{\max} - (\sqrt{2} - 1) / a \quad (3.4)$$

где a – радиус вписанной в звездообразную пору окружности, $(P_c)^\theta$ – капиллярное давление на входе, σ – поверхностное натяжение, Π^{\max} – критическое расклинивающее давление, P_c^* – капиллярное давление.

В самых крупных порах капиллярное давление высокое, в них не происходит адсорбция асфальтенов на начальном этапе дренажа, поскольку они защищены толстыми пленками воды, через которые асфальтены не могут проникнуть. Нефть поступает в поры среднего размера, при этом пленки воды истончаются до молекулярных, а углы пор остаются водонасыщенными. Самые маленькие поры, которые не заполнились нефтью, стали полностью заполнены водой (рис. 3.1, 1).

Таким образом, мы получили смешанную смачиваемость на уровне отдельной поры (рис. 3.1, 2).

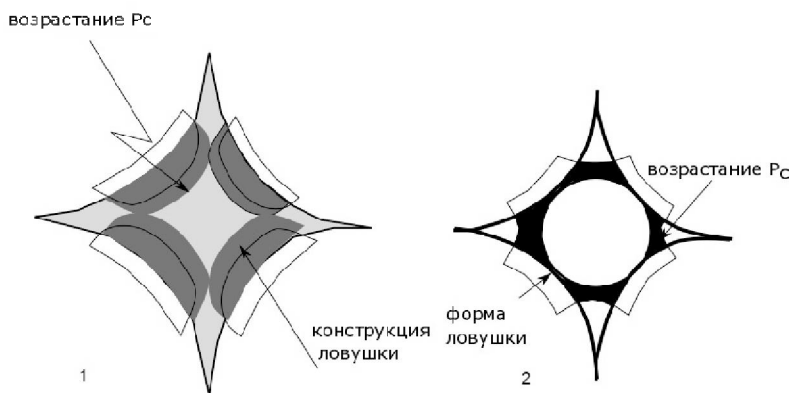
2. Спонтанная пропитка. При изменении условий формирования залежи или её частичного разрушения капиллярное давление уменьшается, и вода начинает впитываться самопроизвольно. По мере уменьшения капиллярного давления мениски в порах образуют вписанную окружность (Рисунок 3.1,3а), которая не стабильна, и нефть начинает разделяться на цилиндры с полусфе-

рическими основаниями, которые распределяются вдоль пор, насыщенных водой. Эти цилиндры уже не зависят от капиллярного давления и попадают в ловушки. В случае смешанно смачиваемых пор спонтанная пропитка имеет слабо выраженный характер (рис. 3.1, 3б). В этом случае средние поры в центре содержат нефть, а в углах – раствор.

3. Вынужденная пропитка. Во время проникновения воды в породу самые маленькие поры заполнены раствором, а самые большие – нефтью, попавшей в ловушки на стадии самопроизвольной пропитки (которые раньше были насыщены водой). В этом случае давление водной фазы превышает давление нефтяной фазы и, следовательно, капиллярное давление становится отрицательным. В этом случае нефть будет находиться в углах пор, а раствор будет занимать центральную часть стенки пор (рис. 3.1, 4). Считается, что эта пленка стабильна, а расклинивающее давление нефти отталкивающее. Поэтому внутривыводящая твердая поверхность полностью насыщена нефтью. По мере уменьшения капиллярного давления в отрицательную область, нефть стекает с линзы и когда линза почти не содержит нефть, две поверхности вода–нефть встречаются. Далее возможно два варианта поведения нефтяной линзы: 1. линза становится нестабильной и рвется. Небольшое количество нефти из линзы проходит через непрерывную нефтенасыщенную поверхность к ближайшим порам и распределяется поровну между остальными линзами нефти; 2. пленка как водонефтяная эмульсия создает мост, который соединяет углы пор. Эта пленка стабильна при заданном капиллярном давлении. Если пленка нестабильна в заданном диапазоне капиллярного давления, то происходит вариант 1. В любом случае нефтенасыщенность будет уменьшаться до остаточной. Насыщенность фазами в зависимости от размера пор при смешанной смачиваемости будет выглядеть так: мельчайшие поры остаются заполнены раствором, в них не смогла пройти нефть, поры среднего размера (смешанно насыщенные) полностью заполнены водой, кроме небольшого количества нефти в виде тонких нефтяных пленок вдоль твердой поверхности поры

или в виде тонких водонефтяных эмульсионных пленок, которые охватывают каждый уголок поры, а самые большие по величине поры полностью насыщены водой.

4. Вторичный дренаж. Вторичный дренаж для нефтяной линзы будет протекать по-разному. В микроструктурно-смачиваемых порах в случае неустойчивой нефтяной линзы нефтяные пленки сгущаются (рис. 3.2, 1). По мере увеличения капиллярного давления нефть продолжает внедряться вдоль стенок пор. Водный раствор (который находится в центре поры) перестраивается в цилиндрические капли с полусферическим основанием, которые охватывают сечение пор. В результате этого раствор больше не имеет сплошную структуру, становится прерывным в центре пор, а нефть сохраняет свое местоположение (как нефть в ловушках).



**Рис. 3.2. Схема вторичного дренажа
в микроструктурно-смачиваемой поре:**

1 – стабильная водо-эмульсионная пленка, 2 – нестабильная линза

В микроструктурно-смачиваемых порах нефть также проникает в большие, насыщенные водой поры (как и в случае самопроизвольной пропитки). Эта нефть присоединяется к остаточной нефти, которая находится в ловушках. Описанный процесс длится до момента достижения максимального капиллярного давления.

В случае стабильных водонефтяных эмульсионных пленок нефть располагается в углах пор (рис. 3.2, 2). После достижения неустойчивого положения в центре поры, раздробленная нефть вытекает, а вода также теряет сплошную структуру и образует форму цилиндра с полусферическими основаниями, как и в первом случае.

С увеличением капиллярного давления нефть поступает в водонасыщенные поры и соединяется с остаточной нефтью, которая была захвачена. При этом капиллярное давление увеличивается до максимального. В обоих случаях отсутствуют молекулярные пленки воды.

Насыщенность фазами в зависимости от размера пор будет выглядеть так: в микроструктурно-смачиваемых порах (средние поры) в углах пор будет находиться раствор, в центре поры раствор прерывается, а также присутствуют непрерывные нефтяные пленки. В крупных порах нефть будет располагаться в центре поры, а в углах пор – раствор с пленкой воды на стенках.

Таким образом, если водонефтяная эмульсионная пленка стабильна, то раствор формируется при положительном капиллярном давлении. Если водонефтяная эмульсионная пленка нестабильна, то раствор формируется при отрицательном капиллярном давлении.

Рассмотренная модель микроструктурной смачиваемости имеет пять важных параметров, которые могут быть определены в реальных условиях: максимальное капиллярное давление на входе, минимальное капиллярное давление на входе, максимальное расклинивающее давление, форма пор и распределение пор по размерам.

Максимальное капиллярное давление на входе. При первичном дренаже с увеличением максимального приложенного капиллярного давления разрываются толстые пленки воды до молекулярных и поверхность пор становится нефтенасыщенной. Эта формулировка согласуется с результатами Salathiel. Когда все толстые пленки воды разорваны и нет длинных водных путей, капиллярное давление начинает снижаться до минимального и

далее стремиться к нулю. При этом смешанная смачиваемость пор сохраняется, так как в обоих случаях поведения нефтяной линзы углы по-прежнему остаются насыщены водой. С ростом **максимального расклинивающего давления** пленки воды становятся нестабильными, тонкими или разрываются, поверхность становится гидрофобной. **Форма пор** также оказывает значительное влияние на распределение насыщающих фаз. Например, в вогнутых формах пор (форма глаза, рис. 3.3, а) тонкие пленки раствора выравнивают стенки самых крупных пор, поэтому крупные поры становятся смешанно-смачиваемыми. В выпуклой форме пор (симметричная звезда, рис. 3.1) тонкие пленки раствора также находятся в самых крупных порах. Форма пор в виде неравностороннего треугольника (рис. 3.3, б) нарушает целостность пленок воды и все поры становятся нефтенасыщенными. В таких порах остаточная нефтенасыщенность будет меньше, чем в порах в виде симметричной звезды и глаза. В порах в виде асимметричной звезды (рис. 3.3, в) будет меньшая адсорбция нефти и более высокая нефтедобыча. У пор в форме симметричной звезды со скругленными углами (рис. 3.3, г) (минералы располагаются между зернами) все стенки пор будут нефтенасыщенными, поскольку из-за скругленной формы углов раствор не будет задерживаться в них даже при высоком капиллярном давлении. **Распределение пор по размерам.** При уменьшении соотношения большого размера пор к малому количество остаточной нефти уменьшается. Чем больше пор среднего размера (смешанно-смачиваемых), тем больше извлекаемой нефти. Если из распределения пор по размерам убрать самые маленькие поры (микропоры и маленькие трещины), которые остаются насыщены водой, то остаточная водонасыщенность уменьшается, при этом формы кривых капиллярного давления не изменяются, а просто сдвигаются влево, параметры смачивания также не изменятся.

С помощью изотерм расклинивающего давления возможно моделировать системы с самой разной смачиваемостью, в том числе когда одна часть поверхности водонасыщена, а другая – нефтенасыщена.

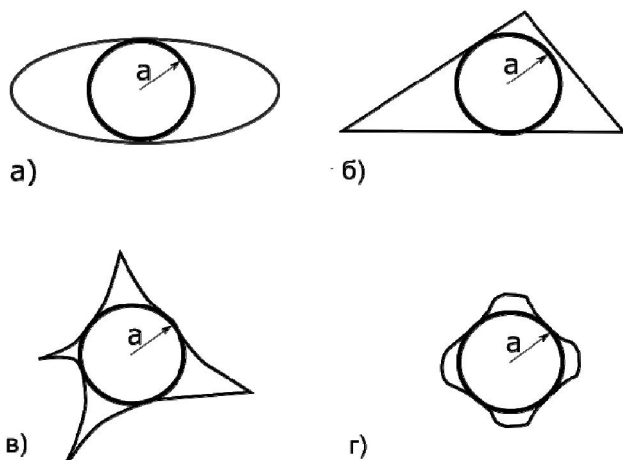


Рис. 3.3. Альтернативные формы поперечного сечения:
(а) форма глаза, (б) неправильный треугольник, (в) ассиметричная звезда, (г) форма звезды с минеральными отложениями в углах

Изучая взаимодействие между формой поры и химией тонких пленок, можно предсказать смешанную смачиваемость. Например, самые крупные звездообразные поры предотвращают адсорбцию асфальтенов из-за покрытия стенок толстым слоем воды, поэтому в таких порах образование смешанной смачиваемости затруднено. С другой стороны, на стенках средних по размеру звездообразных пор присутствуют молекулярные тонкие пленки воды, которые позволяют беспрепятственно адсорбироваться асфальтенам на стадии первичного дренажа, что приводит к возникновению смешанной смачиваемости. Самые маленькие звездообразные поры остаются водонасыщенными, так как в них нефть никогда не проникала.

В период высокоэффективного заводнения смешанно-смачиваемой системы образуются густые пленки или ручки нефти, которые наряду с образованием пленок нефти также заполняют углы пор. Дренаж нефти проходит очень медленно. Остаточная нефтенасыщенность может возникать в водонасыщенных областях. Неснижаемая водонасыщенность формируется аналогичным способом.

Выводы, полученные из анализа механизмов образования микроструктурной гидрофобизации согласуются с результатами работ [16; 25; 21; 27; 15; 22; 23], авторы которых также детально изучали смешанную смачиваемость на поровом уровне с помощью крио-сканирующего микроскопа. Наряду с выявленными закономерностями адсорбции углеводородов в зависимости от формы, размера и распределения пор, они также исследовали влияние минералогического состава (состав и размер частиц, присутствие глин) внутривпоровой поверхности на адсорбцию водной и нефтяной фазы. В результате этих исследований были сделаны выводы о том, что состав породы также существенно влияет на адсорбционные процессы. В частности, в выдержанных в нефти терригенных образцах присутствие в них частиц каолинита способствовало адсорбции нефти на этих частицах, причем эта адсорбция происходила селективно, в то время, как иллит взаимодействовал только с соленым раствором. Для карбонатных образцов существенное влияние на формирование смешанной смачиваемости оказывают размер пор и их распределение: нефть вторгается в крупнейшие поры, в то время как мелкие остаются без нефти вследствие недостаточного капиллярного давления. Выдерживание может затем привести к адсорбции полярных соединений нефти на открытых поверхностях непосредственно или через тонкую пленку раствора. Эти поверхности становятся гидрофобными [25]. Изучая карбонатные породы месторождения Саудовской Аравии, авторы [22] показали, что нефть не попадает в поры малого размера не только из-за недостаточного капиллярного давления и времени состаривания, а еще потому, что размер поровых каналов меньше, чем частицы асфальтена, поэтому большие поры и каналы смочены нефтью, а маленькие – водой. Процесс состаривания образцов приводит к тому, что нефть свободнее проникает в поровое пространство и распределяется по стенкам пор. При таком состоянии нефть может проникнуть в микропоры размером от 1 до 10 мкм.

Авторы [20] показали, что уровень карбонатности и наличие глинистых минералов влияет на смачивающие характеристики исследованных образцов. Например, образцы с высокой степенью

карбонатности (выше 30%) более гидрофобны. В образцах со средним уровнем карбонатности тип смачивания может быть смешанным или промежуточным. Микроструктурная смачиваемость в этом случае будет проявляться, когда вся поровая поверхность покрыта тонким слоем органического вещества (при этом показатели смачиваемости по Амотту будут иметь низкие значения) или когда некоторые области поверхности будут покрыты углеродом и гидрофобны, а остальные иметь низкий уровень карбонатности и являться гидрофильными.

3.5. Экспериментальные подтверждения существования микроструктурной смачиваемости

Наиболее информативным методом исследования микроструктуры порового пространства является прямое наблюдение нефтенасыщенных пород с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). Исследования показали, что при подъеме керн из скважины, насыщенного высоковязкой нефтью, с применением для консервации образцов одноразовых керноприемных труб, ее начальное микроструктурное распределение на поверхности образца сохраняется.

Изучение нефтенасыщенных пород проводилось по двум направлениям: на основе статистических порометрических данных, анализа цифровых изображений пор, полученных в электронном микроскопе и на основе морфологических микроструктурных исследований нефтенасыщенных образцов в электронном микроскопе (прямые наблюдения) [2]. Количественная оценка содержания растворимых углеводородов в поровом пространстве определялась на основе изучения порового пространства пород в РЭМ, в режиме катодolumинесценции [1; 18].

Для выявления качественных и количественных изменений микроструктуры порового пространства на уровне отдельных пор и каналов в результате гидрофобизации был проведен эксперимент с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ).

Для исследования от каждого керна отпиливали по два образца. Один образец исследовался в нефтенасыщенном состоянии, а другой экстрагировался от нефти. Экстракцию проводили горячим способом спирто-бензольной смесью. Подсчет количественных параметров порового пространства по растровым электронно-микроскопическим изображениям (РЭМ-изображениям) осуществлялся с помощью программы анализа изображений «Коллектор». При анализе порометрических данных с помощью компьютерной программы алгоритм расчетов основан на модельном пространственном представлении пустотного пространства как системы пор и каналов. При этом поры и каналы принципиально различаются, то есть поры рассматриваются как включенные объемы с сопоставимыми эквивалентными размерами по трем координатам, а каналы как протяженные капилляры, соединяющие поры. Программа на основе реальных размеров позволяет по катодоллюминесцентным электронно-микроскопическим изображениям проводить раздельную порометрию как для пор, так и для каналов. Полученные порометрические данные насыщенных нефтью и отмытых от нефти образцов пород сопоставлялись. Это позволило количественно оценить изменения микроструктурных параметров. Проводя экстракцию образцов породы от углеводородов и сопоставляя порометрические характеристики до и после экстракции, мы получаем состояние пористой среды до и после миграции нефти. В результате длительной экстракции адсорбированные углеводороды удаляются из внутривпоровой поверхности и поверхность гидрофилизуется. Таким образом моделируется природное состояние поровой поверхности [19].

3.5.1. Характеристика объекта исследования

Исследования были выполнены на карбонатном образце из пермско-каменноугольных отложений Усинского месторождения Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Продуктивные отложения нефтяной залежи представлены сложнопостроенными карбонатными коллекторами с резкой неоднородностью фильт-

рационных свойств (газопроницаемость от 0,01 мД до 4 Д и более), пористостью коллекторов до 30%, насыщенными нефтью, вязкостью в среднем 700 сПз в пластовых условиях. Коллекторы трещиноватые и кавернозные доломитизированные органогенные известняки, редко доломиты. Нефть основной залежи – пермокарбоновой – очень вязкая, практически с вязкостью гудрона.

Для сохранения микроструктурного распределения нефтенасыщения порового пространства, при бурении для консервации образцов применялись одноразовые керноприемные трубы [5]. На рис. 3.4 показаны фотографии пластин, отпиленных от нефтенасыщенных кернов. Коллекторские свойства экстрагированного образца №172-391-09, исследованного в РЭМ: интервал отбора 1367,5–1367,6 м, пористость 15,82%, газопроницаемость $68,83 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$.

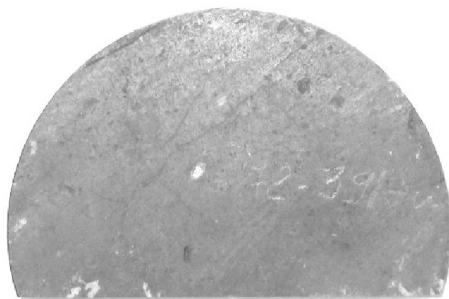


Рис. 3.4. Фотография пластины, вышпленной из образца керна № 172-391-09

Литологическая характеристика образца №172-391-09. Описание в шлифах: доломит микрозернистый слабо известковистый и слабоглинистый, с выщелоченными отпечатками биокластов, с наличием кремнистого материала (<1–3%), нефтенасыщенный, пористо-кавернозный (15–20%). Текстура пористо-кавернозная. Структура кристаллически-зернистая, тонко-микрозернистая, реликтовая биокластовая. Порода сложена кристаллами (<0,01 мм, гораздо реже до 0,02–0,04 мм) доломита с ромбоэдрической неправильной и изометричной формой зерен. Присутствуют отпечатки биокластов (преимущественно спиккулы губок, редко кри-

ноидеи, брахиоподы, трудноопределимые реликты), по которым, как правило, развиваются пустоты выщелачивания. Наблюдается детрит (до 5%) кремнистых спикул губок, сложенный халцедоном, опалом, пигментированным органическим веществом, и агрегатным кварцем, и единичным диоритом фосфатного состава. Терригенная примесь алевритовой размерности представлена зернами кварца и чешуями мусковита, её количество крайне мало. Аксессуары (ед.): циркон, анатаз. Аутигенные минералы: – кальцит (ед.) – в биокластах (частично заполняет поры); – пирит (до 1%) присутствует в виде тонкорассеянных зерен. Открытые пустоты размером 0,01–6,5 мм развиваются по детриту и в межзерновом пространстве. Пустоты изолированные и редко сообщающиеся имеют разнообразные формы, соответствующие форме выщелоченного детрита (округлую, овальную, удлинённую, неправильную), и угловатую. В пустотах изредка встречается органическое вещество, халцедон и монокристаллический кальцит. Присутствует органическое вещество коричневого цвета в виде примазок и выпотов.

Для оценки распределения пор по размерам приготовленные образцы были исследованы в РЭМ в режиме катодолуминесценции. Полученные изображения порового пространства, представляющие собой белые поры на черном фоне (рис. 3.5), были обработаны методом компьютерного анализа изображений и по ним были рассчитаны статистические структурные параметры порового пространства (таблица 3.1), а также построены гистограммы распределения пор и каналов по размерам (рис. 3.6–3.8).

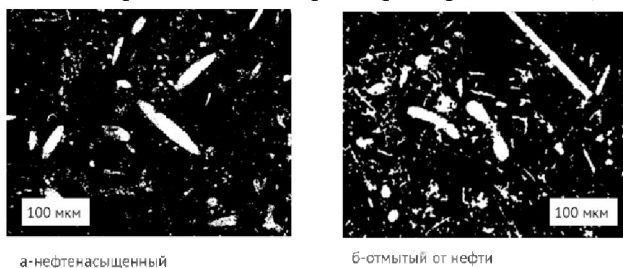


Рис. 3.5. Изменения порового пространства в результате экстракции нефти из образца 172–391–09 (катодолуминесценция в электронном микроскопе, белое – поры)

Таблица 3.1

**Лабораторные и структурные параметры порового пространства
нефтенасыщенного образца керна №172–391–09
до и после экстракции**

Показатели	До экстракции	После экстракции
Лабораторные параметры		
Коэффициент пористости, д. ед.	0,070	0,153
Коэффициент проницаемости, мкм ²	0,0065	0,0650
Структурные параметры порового пространства		
Пористость по РЭМ, д. ед.	0,060	0,205
Суммарный периметр пор и каналов, мкм	74779,46	284461,98
Суммарная площадь пор и каналов, мкм ²	403086,81	1378417,3
Средняя площадь пор и каналов, мкм ²	302,16	486,90
Средний эквивалентный диаметр пор и каналов, мкм	19,62	24,90
Средний периметр пор и каналов, мкм	56,06	100,48
Максимальный диаметр каналов, мкм	10,00	16,66
Расчетная эффективная пористость	0,050	0,164
Остаточная водонасыщенность, $K_{во}$	17,23	19,82
Газонефтенасыщенность, $K_{нг}$	82,77	80,18
Проницаемость, $K_{пр}$, мкм ²	0,0051	0,0643
Проницаемость каналов, мкм ²	0,0046	0,0602
Проницаемость пор, мкм ²	0,0005	0,0041
Координационное число	3,82	4,00

3.5.2. Результаты экспериментов и их обсуждение

Описанные структуры порового пространства продемонстрировали изменение микроструктуры в результате гидрофобизации. На гистограмме распределения пор по размерам (рис. 3.7) можно наблюдать увеличение «видимой» пористости после экстракции.

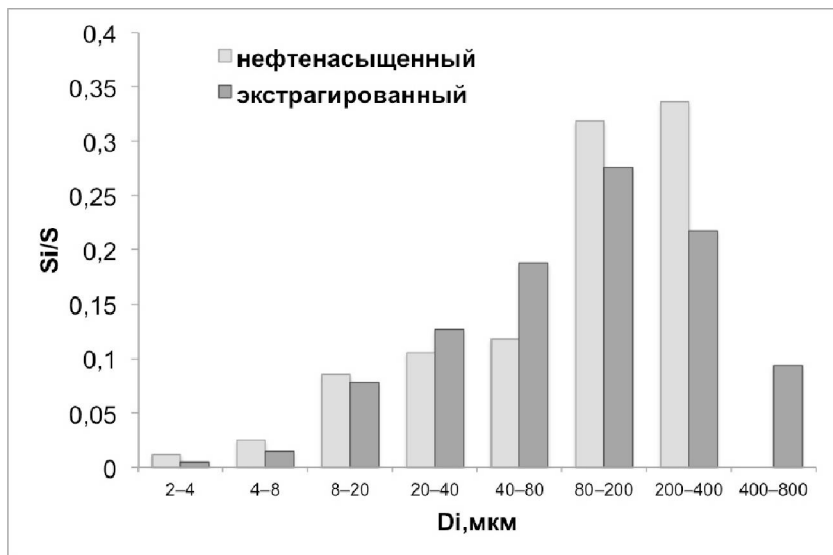


Рис. 3.6. Долевой объем пор и каналов в образце керна №172–391–09 до и после экстракции

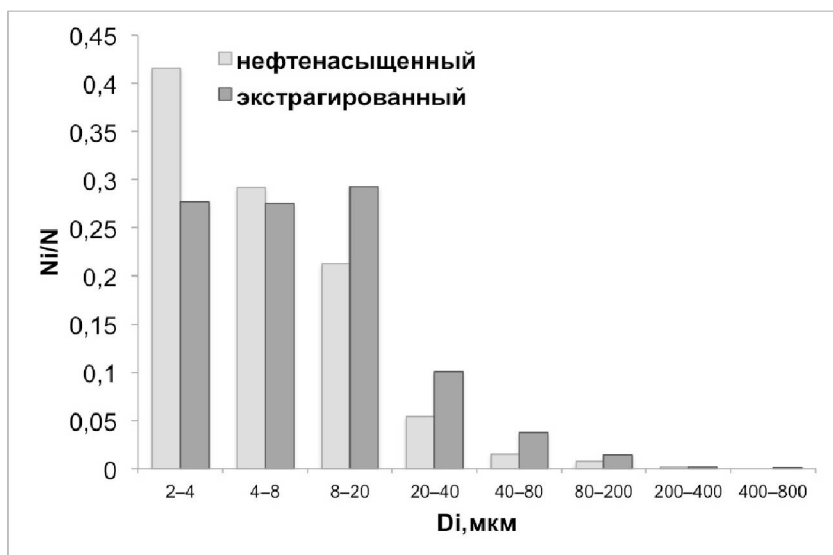


Рис. 3.7. Распределение пор и каналов по размерам в образце керна №172–391–09 до и после экстракции

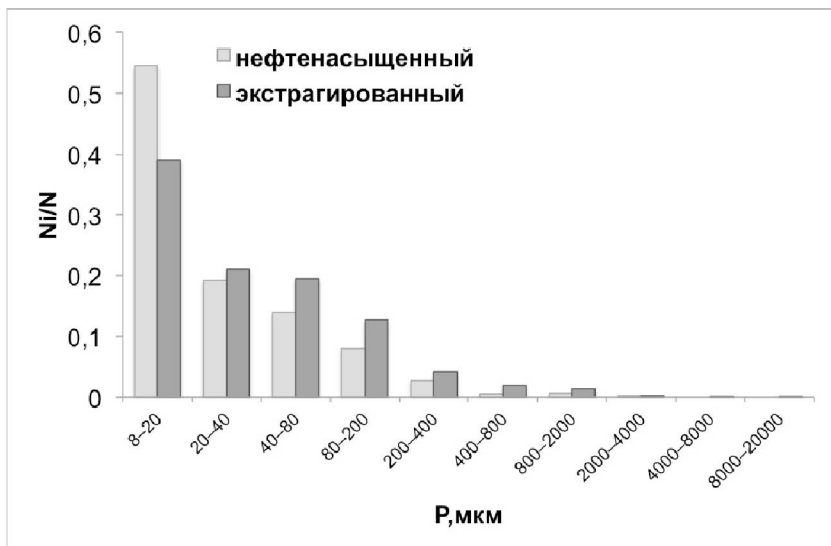


Рис. 3.8. Распределение пор и каналов по периметрам в образце керна №172–391–0 до и после экстракции

Можно констатировать, что в результате экстракции высоковязкой нефти из образцов пород увеличилось количество свободных пор, которые ранее были полностью заполнены нефтью. Увеличение пористости в различных размерных группах пор после экстракции связано как с освобождением от нефти мелких пор, так и с некоторым увеличением размеров частично заполненных нефтью более крупных пор за счет удаления из них высоковязкой нефти углов пор (менисковой), пленочной.

После экстракции, за счет освобождения порового пространства от нефти, количество открытых пор и каналов возросло (рис. 3.6), а средний диаметр увеличился с 19,62 до 24,90 мкм, при этом площадь открытых пор и каналов увеличилась с 302,16 до 486,90 мкм². Средний периметр пор увеличился почти в 2 раза (рис. 3.8), что объясняется значительным усложнением поверхности пор за счет удаления пленки нефти, сглаживающей конфигурацию пор [12].

3.5.3. Изменение порометрической характеристики образца (в зависимости от формы пор) до и после экстракции

Для оценки изменения формы сечений пор и каналов в процессе отмывки нефтенасыщенного образца использовали параметр K_f – коэффициент формы, который характеризует вытянутость поры. Коэффициент формы рассчитывается как отношение осей эллипса вписанного в фигуру поры. Для круга $K_f = 1$, для вытянутой поры доли единицы. На гистограммах показаны распределения по коэффициенту формы от частоты встречаемости N_i/N (ось Y) до и после экстракции (рис. 3.9, 3.10).

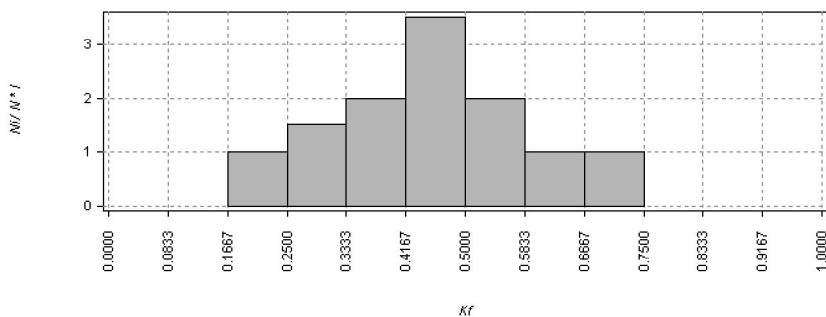


Рис. 3.9. Распределение по коэффициенту формы для образца №172–391–09 до экстракции

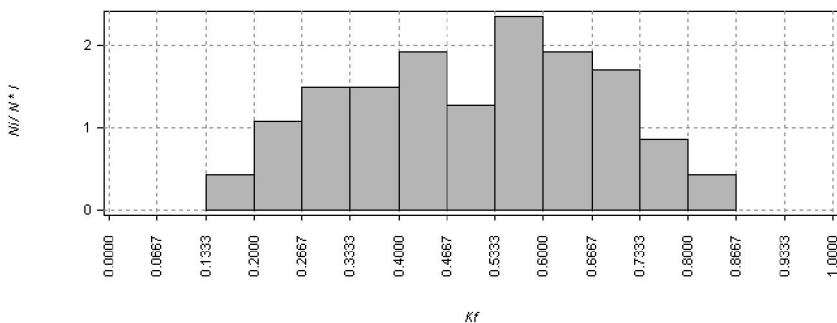


Рис. 3.10. Распределение по коэффициенту формы для образца №172–391–09 после экстракции

После отмывки нефтенасыщенного образца добавились более округлые формы пор, что привело к среднему увеличению округлости $K_f = 0,5020$ (таблица 3.2). Количество пор в единице объема после отмывки возросло в 2,91 раза. В тоже время визуально по снимкам видно (рис. 3.11), что форма пор изменилась очень существенно, появились зигзагообразные с острыми углами периметры поровых каналов, резко увеличилась поверхность, количественно это показано как увеличение периметров пор.

Таблица 3.2

Значения коэффициента формы сечения пор и каналов до и после экстракции образца керна № 172-391-09

Коэффициент формы, K_f , д. ед.	Нефтенасыщенный	После экстракции
Минимальный коэффициент формы, Kf_min	0,1753	0,1425
Максимальный коэффициент формы, Kf_max	0,7142	0,8478
Средний коэффициент формы, Kf_mid	0,4464	0,5020

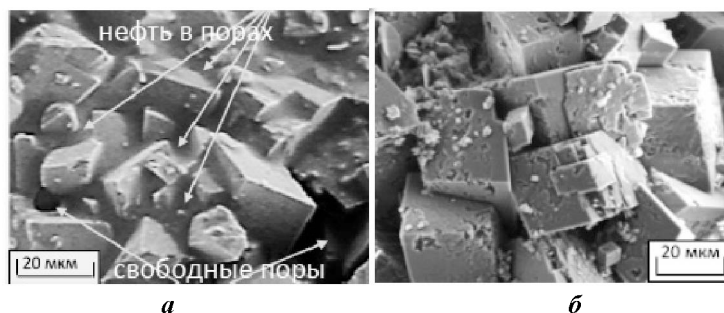


Рис. 3.11. Снимок РЭМ: изменение структуры порового пространства карбонатного образца после экстракции (а – нефтенасыщенный, б – отмывтый от нефти)

Анализ структуры порового пространства нефтенасыщенного образца показал, что после того, как он был отмыт спирто-бензольной смесью, структура порового пространства изменилась:

– увеличилось количество свободных пор, которые ранее были полностью заполнены нефтью. Увеличение пористости в различных размерных группах пор после экстракции связано как с освобождением от нефти мелких пор, так и с некоторым увеличением размеров частично заполненных нефтью более крупных пор за счет удаления из них высоковязкой нефти углов пор (менисковой), пленочной;

– средний периметр пор увеличился почти в 2 раза, что объясняется значительным усложнением поверхности пор за счет удаления пленки нефти, сглаживающей конфигурацию пор, т. е. резко увеличилась поверхность;

– добавились более округлые формы пор, что привело к среднему увеличению округлости.

Таким образом,

1. Гидрофобность смешанных по смачиваемости кернов связана как с большими, так и с малыми порами.

2. Экспериментально доказано, что процесс адсорбции углеводородов зависит от формы, размера и распределения пор, минералогического состава (состав и размер частиц, присутствие глины) и также время контакта углеводородов с внутриводородной поверхностью. Утверждение о гидрофильности породы до миграции в нее нефти можно считать верным. Однако, как показали эксперименты, нефть может присутствовать и в порах малого размера (до 10 мкм), особенно это актуально для карбонатных коллекторов. Данный факт может быть связан как с катагенетическим преобразованием органического вещества, т.е. коллектор является нефтематеринским, так и с длительным контактированием нефти с поверхностью породы.

3. Таким образом, подтвержден микроструктурный характер гидрофобизации, который следует учитывать при моделировании процессов в нефтегазовых коллекторах, разработке и добыче углеводородов [11, 5].

Список литературы, использованной в Главе 3

1. Кузьмин В.А. Методика изучения пустотного пространства пород в РЭМ // Коллекторы газа на больших глубинах: тез. докл. шестой все-союзной конф. – М.: МИНГ, 1987. 196 с.

2. Михайлов Н.Н. Геолого-технологические свойства пластовых систем – М.: МАКС пресс, 2008. Учебное пособие, 144 с.

3. Михайлов Н.Н., Джемесюк А.В., Кольчицкая Т.Н., Семенова Н.А. Изучение остаточного нефтенасыщения разрабатываемых пластов (обзор информ. Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений). – М.: ВНИИОЭНГ, 1990. 60 с.

4. Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С. Геологические факторы смачиваемости пород – коллекторов нефти и газа // Neftegaz.RU, 2016, № 3. С. 80–90.

5. Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С., Гурбатова И.П. Факторы, влияющие на микроструктурную смачиваемость пород-коллекторов нефтяных и газовых месторождений // Доклады III Международного научного симпозиума «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов» – В 2 т. – Т. 2, С. 108–113. – М.: ОАО «Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт им. академика А.П. Крылова» (ОАО «ВНИИнефть»), 2011 г. 229 с.

6. Михайлов Н.Н., Рыжик В.М., Хавкин А.Я. Влияние процесса набухания глин на геофизические характеристики прискважинной зоны // Сб.: Вопросы нелинейной геофизики. М.: ВНИИЯГГ, 1981, С. 117–126.

7. Михайлов Н.Н., Семёнова Н.А., Сечина Л.С. Условия формирования микроструктурной смачиваемости и их влияние на фильтрационно-емкостные свойства продуктивных пластов // М.: Электронный научный журнал «Георесурсы, геоэнергетика, геополитика» Институт проблем нефти и газа РАН, 2010 г., выпуск 1(1), 30 [http://oilgasjournal.ru]

8. Михайлов Н.Н., Семенова Н.А., Сечина Л.С. Микроструктурная смачиваемость и ее влияние на фильтрационно-емкостные свойства продуктивных пластов // М.: Neftegaz International, 2009г., выпуск 1, С. 8–11, выпуск 2, 5 с.

9. Михайлов Н.Н., Семёнова Н.А., Сечина Л.С. Условия формирования микроструктурной смачиваемости и их влияние на фильтрационно-емкостные свойства продуктивных пластов // М.: Электронный научный журнал «Георесурсы, геоэнергетика, геополитика» Институт проблем нефти и газа РАН, 2010 г., выпуск 1(1) [http://oilgasjournal.ru]. (нов. название Актуальные проблемы нефти и газа).

10. Михайлов Н.Н., Сечина Л.С., Моторова К.А. Роль глинистых минералов в образовании адсорбционно-связанной нефти в породах-коллекторах углеводородного сырья. – М.: Электронный научный журнал «Георесурсы, геознергетика, геополитика». Институт проблем нефти и газа РАН, 2012 г., выпуск 1(5) [<http://oilgasjournal.ru>].

11. Михайлов Н.Н., Гурбатова И.П., Моторова К.А., Сечина Л.С. Новые представления о смачиваемости коллекторов нефти и газа // Нефтяное хозяйство, 2016, № 7. – С. 80–85.

12. Кузьмин В.А., Михайлов Н.Н., Скибицкая Н.А., Гурбатова И.П., Моторова К.А. Результаты электронно-микроскопических исследований влияния микроструктурных факторов порового пространства коллектора на характер насыщения нефтью. // Геология нефти и газа. – 2015, № 3. С. 34–44.

13. Сахибгареев Р.С. Вторичные изменения коллекторов в процессе формирования и разрушения нефтяных залежей. Л.: Недра, 1989. С. 260.

14. Семенова Н.А., Сечина Л.С. Роль микроструктурной смачиваемости в изменении фильтрационных свойств продуктивных пластов // Вестник ЦКР Роснедра, 2008. № 2. С. 44–49.

15. Anderson.W.G. Wettability Literature Survey– Part 2: Wettability Measurement // J. Petrol. Technol, 1986. p. 1246–1262.

16. Anderson W.G. Wettability Literature Survey – Part 1: Rock–oil-brine interactions and effects of core handling on wettability // J. Petrol. Technol. 1986. p. 1125–1144.

17. Brown RJS., Fatt I. Measurements of fractional wettability of oilfield rocks by the nuclear magnetic relaxation method // Transactions, AIME, 1956, 207. p. 262–264.

18. Kuzmin V.A. Cathodoluminescence technique for studying the pore space of rocks using scanning electron microscopy // Journal of Surface Investigation. X–ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2007. Vol. 1, N 6. p. 687–690.

19. V.A. Kuzmin, N.N. Mikhailov, and N.A. Skibitskaya SEM Study of the Influence of Microstructure Wettability on the Character of the Oil Saturation of the Porous Space of Rocks Journal of Surface Investigation. X–ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2013, Vol. 7, No. 5, p. 907–912.

20. Mitchell A.G., Hazell L.B., and Webb K.J. Wettability determination: pore surface analysis. 1990. № 9. p. 351–360.

21. Radke C.J., Kovscek A.R., and Wong H. A Pore-Level Scenario for the Development of Mixed Wettability in Oil Reservoirs // American Institute of Chemical Engineers Journal. 1993. 39(6), p. 1072–1085.

22. Wettability evaluation of a carbonate reservoir rock from core to pore level / Al-Yousef H.Y. et al. // SPE-29885. Society of Petroleum Engineers, Bahrain. 1995, 11–14 March. p. 461–476.

23. 3D In-Situ Fluid Distribution Imaging at the Pore Scale as a New Tool For Multiphase Flow Studies / S. Youssef et al. // SPE-135194-MS. Society of Petroleum Engineers, Florence, Italy/ 19–22 September 2010.

24. Robin, M., Combes, R. Wettability of porous media from environmental SEM: from model to reservoir rocks. SPE 37235 – MS Society of Petroleum Engineers. Houston, Texas. 1997, 18–21 February.

25. Robin M., Rosenberg E., Fassi-Fihri O. Wettability Studies at the Pore Level: A New Approach by Use of Cryo-SEM // SPE Formation Evaluation. – 1995. – № 3. p. 11–19.

26. Salathiel R.A. Oil recovery by surface film drainage in mixedwettability rocks // Journal of Petroleum Technology. – 1973. – vol. 25. – № 10, P. 1216–1224.

27. Wong H., Morris S., Radke C.J. Three-dimensional menisci in polygonal capillaries // Journal of Colloid and Interface Science. – 1992. – vol. 148. – issue 2. – p. 317–336.

Глава 4. Физико-химические механизмы формирования микроструктурной смачиваемости

4.1. Влияние состава и свойств природных нефтей на формирование микроструктурной смачиваемости

Распределение гидрофобных и гидрофильных участков в коллекторе, их число и чередование зависят от природы породообразующих минералов, физико-химических свойств насыщающих жидкостей и содержания в нем погребенной (реликтовой) воды [25]. Появление гидрофобных и гидрофильных участков на поверхности поровых каналов связано с процессом адсорбции. Вода и углеводороды адсорбируются поверхностью согласно их энергиям адсорбции, поэтому определение этих параметров дает возможность правильно оценить характеристики добычи нефти заводнением. Во-первых, если энергия адсорбции воды на данной поверхности выше энергии адсорбции углеводородов, то углеводороды будут вытесняться водой с данной поверхности без применения дополнительных реагентов, в противном случае необходимо применять для вытеснения дополнительные вещества, энергия адсорбции которых на данной поверхности будет выше энергии адсорбции углеводородов; во-вторых, если энергия адсорбции между породой и флюидами (водой и углеводородами) выше, чем энергия адсорбции между слоями самих флюидов, то будет вытесняться та часть воды или углеводородов, у которой связь между слоями наименьшая. Таким образом, у изначально гидрофильных коллекторов в процессе формирования нефтяной залежи смачиваемость меняется в результате процесса гидрофобизации: часть внутрипоровой поверхности становится гидрофобной [30; 31; 35]. Поэтому в реальных условиях большинство коллекторов находятся в гидрофобизированном состоянии. В процессе гидрофобизации уменьшается количество свободных пор, нефть занимает поры разного размера и в разных формах (пленочная, менисковая, контактная) и изменяет конфигурацию порового про-

странства (в присутствии углеводородов конфигурация сглаживается). В результате адсорбции активных компонентов нефти на поверхности нефтемещающих пород формируются участки с измененной смачиваемостью.

Любая нефть в большей или меньшей степени обладает поверхностной активностью. Исследователями середины и второй половины XX века (М.М. Кусаков, П.А. Ребиндер, К.Е. Зинченко, Ф.А. Требин, В.В. Девликамов, И.Л. Мархасин и др.) было установлено, что фильтрация нефти в пористой среде сопровождается некоторым уменьшением ее расхода, то есть наблюдается затухание фильтрации нефти. Данное явление 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 состоянии. В результате этого явления уменьшается сечение фильтрационных каналов пористой среды и снижаются ее проницаемость и нефтеотдача.

Исследования В.В. Девликамова с сотрудниками, а также других авторов показали, что в пластовых условиях нефти обладают структурно-механическими свойствами. Поверхностно-активные компоненты нефти, такие как асфальтены, смолы и нефтяные кислоты, образуют пространственную структуру, которая 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 [7]. Данный факт дал основание утверждать, что механизм перемещения нефти в пласте и ее извлечение во многом определяются молекулярно-поверхностными процессами, протекающими на границах раздела фаз (породообразующие минералы – насыщающие пласт жидкости и газы – вытесняющие агенты) и, следовательно, свойствами и содержанием поверхностно-активных компонентов нефти.

Главной причиной изменения смачиваемости является компонентный состав нефти.

Исследованиями П.А. Ребиндера, М.М. Кусакова, К.Е. Зинченко и Л.Г. Гуревича [9; 22] 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 [25, 29, 47].

Существенными факторами, контролирующими адсорбцию асфальтенов и смол на минеральной поверхности, являются: 1) наличие, толщина и стабильность водных пленок на минеральной поверхности; 2) химический и структурный характер минеральной составляющей поверхности породы; 3) количество асфальтенов и смол в природной нефти; 4) наличие асфальтенов и смол в природной нефти в виде коллоидных мицелл и агрегатов; 5) способность различных фракций углеводородов в природной нефти к стабилизации этих коллоидных агрегатов в нефти и растворению их в растворе [43].

Прежде, чем более детально изучать поверхностно-активные компоненты нефти, следует дать определение процесса адсорбции. **Адсорбция** – это изменение (обычно повышение) концентрации атомов или молекул вещества на поверхности раздела фаз: твердое тело – жидкость, твердое тело – газ (от лат. ad – на и sorbeo – поглощаю) [36]. Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела между двумя фазами, например, жидкость – газ или твердое тело – жидкость. Адсорбцию на поверхности твердых тел обычно классифицируют по характеру сил, связывающих адсорбируемые молекулы с поверхностными атомами твердого тела. Твердое тело, на котором происходит поглощение газов и паров, называется адсорбентом, а адсорбированное вещество – адсорбатом или адсорбтивом. Процесс, обратный адсорбции, называется десорбцией. Величину адсорбции, то есть количество адсорбированного газа (или пара), выражают в разных единицах, но наиболее часто в молях адсорбированного

вещества на 1 г адсорбента. Величина адсорбции данного вещества тем выше, чем более доступна для этого вещества поверхность адсорбента, поэтому в качестве характеристики твердых тел приводят величину удельной поверхности S (площадь поверхности 1 г адсорбента) [34]. Существуют два вида адсорбции: физическая и химическая (хемосорбция). Основные определения представлены в таблице 4.1. В реальных условиях всегда протекает смешанная адсорбция из-за наличия несовершенств на поверхности твердых тел, которые делают поверхность энергетически неоднородной. К таким несовершенствам относятся: ступени скола, дислокации и точечные дефекты, кристалло-химические и физико-химические особенности. Процесс протекания адсорбции зависит от природы и структуры адсорбата и адсорбента, термобарических условий, размера поверхности адсорбента.

Среди поверхностно-активных компонентов нефти выделяют нафтеновые кислоты, асфальтосмолистые соединения и металлопорфириновые комплексы.

Нафтеновые кислоты (нефтяные карбоновые кислоты) – это кислоты, выделенные из предельных углеводородов – циклопарафинов, которые также называют нафтенами. Общая химическая формула нафтеновых кислот $C_nH_{2n-2}COOH$. В нефти содержание нафтеновых кислот составляет сотые доли процента, редко достигает 1% и очень редко 2%. Нафтеновые кислоты хорошо адсорбируются на границе раздела нефть – породообразующие минералы. При контакте с щелочными водами нафтеновые кислоты образуют соли, которые являются водорастворимыми поверхностно-активными веществами и снижают поверхностное натяжение на границе раздела нефть – вода. Присутствие нафтеновых кислот подавляет в некоторой мере (20–30%) адсорбцию асфальтенов, но, тем не менее, наибольший вклад в процесс гидрофобизации поверхности породообразующих минералов оказывают асфальтены.

Таблица 4.1

Основные особенности физической и химической адсорбции

Физическая адсорбция	Химическая адсорбция
Молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность	Молекулы адсорбата образуют новое химическое соединение. При химической адсорбции молекулы адсорбата не сохраняют свою индивидуальность.
Обратима	Необратима
Молекулы адсорбата удерживаются на поверхности адсорбента силами Ван-дер-Ваальса. Силы имеют электрическую природу и зависят от расстояния между молекулами.	Химическая гетерогенная реакция – это образование ковалентных связей.
Молекулы адсорбата сначала удерживаются за счет силового поля поверхности, затем десорбируются. После того как силы адсорбции и десорбции уравниваются, образуется адсорбционный слой (моно-, поли- или мультимолекулярный слой). С повышением температуры адсорбция уменьшается.	Химическая адсорбция возможна при химическом родстве адсорбата и адсорбента. Скорость химической адсорбции растет с повышением температуры. Образуется только мономолекулярный слой.

Смолы и асфальтены – это тяжелые фракции нефти, в которых присутствуют полярные компоненты, или как их еще называют, гетероатомы, такие как кислород, азот и сера, а также ванадий и никель [37]. Природные углеводородные флюиды образуют непрерывный ряд составов от сухого газа до битумов. В этом ряду происходит существенное повышение плотности и вязкости, а по мере увеличения содержания асфальтенов от 0 до 20% изменяется и цвет – от прозрачного до темно-коричневого. Термин «асфальтены» был введен Ж.-Б. Буссенго в 1837 г. Так он назвал остаток от перегонки битума, нерастворимый в спирте, но растворимый в скипидаре. Сегодня используется схожее определение асфальтенов – остаток, нерастворимый в n-алканах, таких как n-пентан или n-гептан, но растворимый в толуоле.

Асфальтены – это класс компонентов углеводородного сырья [48]. Особенность смол и асфальтенов в том, что они могут обладать как гидрофобными, так и гидрофильными свойствами по отношению к поверхности породы. Кислородные компоненты представляют кислоты, включая фенолы и различное количество карбоксильных кислот. Серосодержащие компоненты включают сульфиды и тиофены с небольшим количеством других компонентов, таких как меркаптаны и полисульфиды. Азотсодержащие компоненты являются в основном либо основными, либо нейтральными и включают карбозолы, амиды, пиридины и порфирины. Порфирины могут образовывать межфазно-активные комплексы металл – порфирин с различными металлами, включая никель, ванадий, железо, медь, цинк, титан, кальций и магний [37].

Содержание смол в тяжелой нефти может достигать 40–50%, содержание асфальтенов от 10% и более. Из-за небольшой разницы между размером и типом молекул смол и асфальтенов, нет резких переходов, а точнее, при определенных условиях возможен процесс перехода смол в асфальтены. Асфальтены рассматриваются как класс веществ, объединенных не по химической природе, а по растворимости [25].

Наличие асфальтенов в нефти влияет на процесс разработки месторождения. При разработке нефтяного месторождения для вытеснения нефти часто используют закачку газа. Если в добываемой нефти присутствуют асфальтены, то контакт с закачиваемым газом может нарушить фазовое равновесие и привести к осаждению асфальтенов. Такое осаждение может изменить характер смачиваемости поверхностей пор [44].

Существует давно принятое убеждение, что смолы связаны с асфальтенами и необходимы для их стабилизации в природной нефти. Некоторые химики, работающие в области асфальтенов, ставят под сомнение это утверждение, основываясь на том, что асфальтены могут быть стабильны в толуоле и без смол [1; 38]. Данный факт был хорошо проиллюстрирован при анализе содержания смол и асфальтенов в зависимости от глубины на месторождении Таити в Мексиканском заливе. С помощью оптико-спектрометри-

ческих приборов на кабеле из скважины на разных глубинах отбирались пробы флюидов и определялась их оптическая плотность. Содержание асфальтенов по данным измерений оптической плотности увеличивалось от кровли к подошве более чем на 100%, тогда как содержание смол возрастало всего на 8% [1].

Металлопорфириновые комплексы нефти. Обычно порфирины находятся в нефти в виде металлопорфириновых комплексов, главным образом с ванадием и никелем, а также с железом. Ванадий и никель являются постоянными компонентами золы нефтей.

На основании экспериментальных работ по изучению металлов и металлопорфириновых комплексов в нефти выявлено, что в основном количество ванадия превышает количество никеля в кратное число раз. Данное соотношение зависит преимущественно от происхождения нефти. Ванадий содержится в асфальтенах и смолах, растворимых в спирто-бензольной смеси, а никель содержится в асфальтенах и петролейно-эфирных маслах. Очевидно, что ванадий и никель связаны с асфальто-смолистыми фракциями, но концентрация их в смолах ниже, чем в асфальтенах [5].

Порфирины представляют собой систему из четырех пирроловых молекул, соединенных метиновыми мостиками. Металлопорфириновые комплексы нефти являются биохимическими остатками хлорофилла и гемина. Поверхностная активность порфиринов зависит от содержания в них карбонильных и карбоксильных групп, придающих молекуле четко выраженный полярный характер.

Влияние растворимости углеводородов на изменение смачиваемости. Существуют причины изменения смачиваемости в зависимости от состава природной нефти:

1. Наличие полярных компонентов в природной нефти, в особенности во фракциях тяжелых асфальтенов и смол (рис. 4.2);

2. Разделение поверхностно-активных компонентов между основной массой нефти и поверхностями раздела нефть/вода и нефть/вода/твердая поверхность вследствие растворяющей способности нефтей.

Первый пункт признан давно, а важность второго пункта часто не учитывалась. Нефть как растворяющая среда влияет на разделение поверхностно-активных компонентов между основной массой нефти и поверхностями раздела нефть/вода и нефть/вода/твердая поверхность. Плотность нефти (или удельный вес) является одной из характеристик растворяющей способности нефти. В работах, проведенных в последнее время [39, 40, 41] для количественной оценки растворяющей способности нефти по асфальтенам использовались показатели преломления в нефти смесях нефти с растворителями и осадителями. Если нефть является слабым растворителем для асфальтенов, то поверхность будет более гидрофобна. Выдерживание образцов породы в нефти увеличивает гидрофобизацию [41]. На рис. 4.1 приведена итоговая схема возникновения гидрофобных участков поверхности в природно-гидрофильных породах.



Рис. 4.1. Возникновение гидрофобных участков поверхности в природно-гидрофильных породах

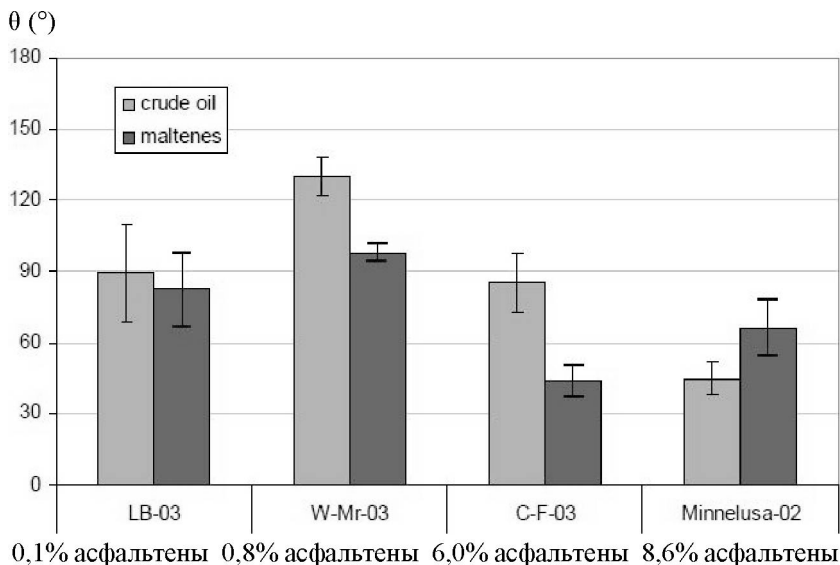


Рис. 4.2. Сравнение углов смачивания между деканом и дважды дистиллированной водой на поверхностях кальцита, в течение 12 дней, выдержанных в природных нефтях с различным содержанием асфальтенов

4.2. Влияние свойств пластовых вод на формирование микроструктурной смачиваемости

Все горные породы содержат в своем составе воду. Состояние воды в породах определяется характером ее связи с твердой минеральной поверхностью (рис. 4.3). По характеру этой связи выделяют связанную и свободную воду. Когда вода находится в свободном состоянии, ее молекулы взаимодействуют лишь друг с другом, а при наличии адсорбирующей поверхности ближайшие к ней молекулы воды начинают испытывать влияние ее активных центров. Это приводит к искажению структуры связанной воды по сравнению со структурой воды в свободном объеме, к ориентации ее молекул относительно активных центров. Однако молекулы воды, ориентируясь относительно активных центров твер-

дой поверхности, не полностью теряют свою способность к трансляционным перемещениям. Первый мономолекулярный слой, непосредственно соприкасающийся с твердой поверхностью, связан очень прочно и находится под давлением свыше десятка тысяч килограмм на 1 см^2 [2]. П.А. Ребиндером [32; 33] была предложена классификация форм связанной воды в зависимости от величины и природы энергии связи воды с поверхностью дисперсионного тела (капиллярно-пористого) в порядке убывания энергии.

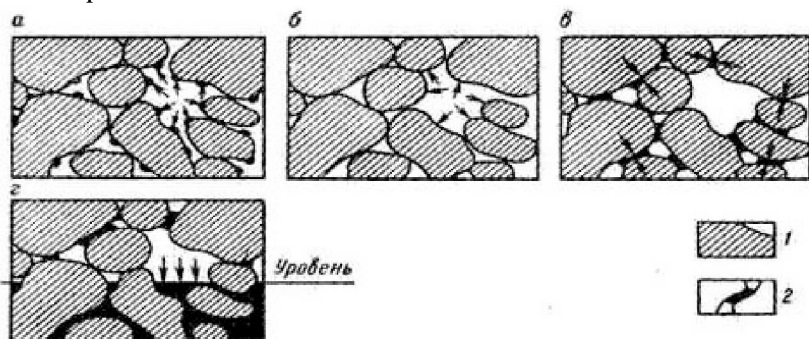


Рис. 4.3. Формы нахождения воды в пустотном пространстве горной породы: а – гигроскопическая, б – пленочная, в – капиллярная, г – гравитационная; 1 – зерна породы, 2 – вода

Позднее Р.И. Злочевская [10; 20] дополнила эту классификацию, подразделив химически связанную воду на конституционную и воду кристаллической решетки (таблица 4.2). Вода кристаллической решетки минералов удерживается за счет химических и физико-химических сил с энергией связи более 80 кДж/моль , это конституционная (немолекулярная) форма воды типа ОН-групп, и кристаллизационная вода различных кристаллогидратов. Адсорбционная вода относится к типу воды, которая образуется за счет «притяжения» молекул воды к активным центрам минеральной поверхности посредством электростатических и водородных связей. Активными центрами адсорбции минеральной поверхности могут быть ионы, обменные катионы, гидроксилы, кислород и др.

Таблица 4.2

**Классификация форм воды в дисперсных породах
(по Р.И. Злочевской, 1988 г.)**

Категория (тип воды)	Вид и разновидность воды
1. Связанная вода	1. Вода кристаллической решетки минералов (конституционная, кристаллизационно-связанная) 2. Адсорбционная вода (моно- и полимолекулярной адсорбции)
2. Вода переходного типа (от связанной к свободной)	1. Осмотически-поглощенная вода 2. Капиллярная вода (капиллярной конденсации и капиллярного впитывания)
3. Свободная вода	1. Замкнутая в крупных порах 2. Текучая

Каждый активный центр адсорбции способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбента. При мономолекулярной адсорбции молекулы воды образуют вокруг активных центров адсорбции минеральной поверхности дискретный условный «монослой», энергия связи в этом случае будет более 40 кДж/моль. Вода полимолекулярной адсорбции образуется за счет сил связи менее 40 кДж/моль. В этом случае активными центрами адсорбции для более удаленных молекул воды будет уже адсорбированная вода монослоя. По мере удаления от поверхности энергия связи молекул воды с поверхностью убывает. Связанная вода образует адсорбционные пленки, толщина которых может изменяться от одного молекулярного слоя до нескольких. Такая вода существенно отличается по свойствам от объемной воды.

Вода переходного типа между связанной и свободной водой удерживается в породе осмотическими и капиллярными силами. Осмотически поглощенная вода образуется в горных породах из-за процессов избирательной диффузии молекул воды в направлении к минеральной поверхности за счёт наличия на минеральной поверхности двойного электрического слоя (ДЭС), состоящего из катионов порового раствора. Возникший градиент концентрации катионов вызывает осмотическое передвижение молекул воды из

объема свободного порового объема в пределы двойного электрического слоя. Другими словами, обменные катионы стремятся к диффузии в свободный раствор, но за счет компенсации заряда минеральной поверхности удерживаются от ухода на большие расстояния. Данное явление хорошо иллюстрируется на примере набухания глин, когда происходит самопроизвольный перенос воды из внешнего объема к твердой поверхности, приводящий к увеличению объема (набухания) увлажненной породы. Отличия в структуре и физические свойства воды переходного типа по сравнению со свободной водой менее различаются за счет меньшего влияния поверхностных сил.

Вода капиллярной конденсации образуется в порах капиллярного размера (диаметр от 10^{-3} до 10^3 мкм) за счет капиллярного давления и удерживается в горной породе за счет капиллярных сил водных менисков (поверхностного натяжения), образующихся на границе раздела фаз твердая поверхность – вода – газ. При капиллярной конденсации молекулы воды постепенно конденсируются на поверхности пленки адсорбированной влаги. Пленка адсорбированной влаги окружает частицы, и в местах контакта частиц образуются мениски [20].

Вода капиллярного впитывания образуется при контакте минеральной поверхности со свободной водой в каналах, сообщающихся порах и трещинах.

Свободная вода обладает свойствами обычной воды, находится под действием гравитационных сил или напора в порах ($r \geq 10$ мкм) и трещинах.

При формировании залежи нефти и газа в поровом пространстве остается вода, ее принято называть остаточной водой. Она покрывает поверхность мелких сообщающихся пор, заполняет полностью мельчайшие капиллярные каналы и удерживается молекулярно-поверхностными силами от участия в общем движении пластовой жидкости к скважинам. Количество остаточной воды в породах различного литологического состава определяется строением порового пространства, соотношением мелких и крупных фильтрующихся каналов, их извилистостью, плотностью породы,

наличием веществ в породе, подверженных гидратации. Величина остаточной водонасыщенности может изменяться в широких пределах от 5 до 70–100%. На величину остаточной водонасыщенности влияет также минералогический состав породы: в песчано-алевритовых породах количество остаточной воды увеличивается с увеличением количества глины. Свойства глинистых пород поразному изменяются в зависимости от типа воды: если в глинах присутствует адсорбционно-связанная вода, то такие глины имеют прочную и твердую консистенцию, если осмотическая или капиллярная вода, глины приобретают свойство пластичности, липкости, легко деформируются и теряют прочность, если в глинах присутствует свободная вода, порода становится текучей, жидкообразной [20]. Вода на поверхности глинистых минералов образуется в виде комплексов путем взаимодействия водородных связей молекул воды с протонизированным водородом гидроксидов алюмосиликатов. Количество водородных связей обуславливается удельной поверхностью и размерами пор [14].

Остаточная вода включает в себя несколько форм воды, которые могут находиться в породе одновременно: адсорбционная, капиллярная и вода углов пор. Тонкий слой остаточной воды, находящийся в поровом пространстве, имеет определенный размер. Остаточная вода имеет неодинаковый характер распределения: в виде пленок различной толщины она располагается в крупных и мелких поровых каналах, заполняет углы и извилистые участки и почти полностью занимает мельчайшие поры размером менее 1 мкм. Именно этим объясняются столь различные величины толщины пленки связанной воды (от 0,01 мкм до 0,857 мкм) [2]. Толщина слоя связанной воды зависит от гидрофильности минерального скелета породы, внешних условий, от условий равновесия доминирующей способности к смачиванию водой или углеводородами минеральной поверхности, от присутствия катионов, степени концентрации электролитов в пластовой воде, от размера частиц породы.

Начальное распределение нефти, остаточной воды и газа в пористой среде пласта влияет на процессы движения нефти и вы-

теснение ее водой из пласта. Количество остаточной воды зависит от сортированности и окатанности кластического материала, а также от размера пор [19]. По своему химическому составу остаточная вода может отличаться от контурной воды и от воды, добываемой вместе с нефтью и газом [8].

Контакт между природной нефтью и породой зависит от стабильности водной пленки между поверхностями и природной нефтью. Устойчивость водных пленок между природной нефтью и поверхностью горной породы способствует предотвращению адсорбции водонерастворимых компонентов. Если же пленка нестабильна, полярные компоненты нефти будут напрямую адсорбироваться на поверхности горной породы. Стабильность водной пленки определяется показателем нейтральности рН, концентрацией раствора и составом [3; 12; 13].

Формирование и условия устойчивости тонких пленок воды в пористых средах можно рассмотреть в рамках теории Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека (сокр. (ДЛФО) [11]. Коллоидные частицы в растворе, вследствие броуновского движения, могут беспрепятственно сближаться друг с другом, пока не соприкоснутся своими жидкими диффузными оболочками или слоями. При этом между ними не возникает никаких сил взаимодействия. Для дальнейшего сближения частицы должны деформировать свои диффузные оболочки, чтобы произошло их взаимное перекрывание (или проникновение друг в друга). Но жидкости плохо сжимаются, и в ответ на деформацию с их стороны появляются так называемые **силы расклинивающего давления**, препятствующие осуществлению данного процесса. Причем чем больше размеры диффузного слоя, тем значительнее силы расклинивающего давления. На прослойку жидкости толщиной h действуют три дальнедействующие силы, которые в сумме описывают изотерму расклинивающего давления $\Pi(h)$. Молекулярные силы $\Pi_m(h)$ и $\Pi_s(h)$ структурные силы (силы, отвечающие за образование граничных слоев) обеспечивают притяжение тел, и ионно-электростатические силы $\Pi_e(h)$, которые связаны с образованием вблизи любой заряженной межфазной границы диффузного ион-

ного слоя. Диффузионный ионный слой образуется за счет спонтанного перераспределения ионов под действием избыточных зарядов поверхности. Ионно-электростатические силы могут быть как положительно, так и отрицательно заряженными и вносят значительный вклад в формирование и устойчивость тонких водных пленок. Данная сила возникает в момент перекрытия слоев при их сближении. Если $P_c(h)$ отрицательна, то пленки притягиваются с уменьшением ее толщины h . Толщина пленки уменьшается до минимума, а на некоторых участках поверхности разрушается за счет микроструктурных неоднородностей поверхности. Если поверхности заряжены одинаково, то поведение $P_c(h)$ имеет два ассиметричных максимума, в этом случае давление может как убывать, так и возрастать. Чем больше давление в максимуме $P_c^{\max}(h^{\max})$ и шире диапазон положительной волны давления, тем выше устойчивость пленки воды.

Пластовые воды имеют различную минерализацию. Чем выше концентрация электролита, тем пленка воды становится менее устойчивой. Это происходит за счет адсорбции противоионов и сжатия диффузионного слоя, то есть механическая прочность пленки электролита снижается. В работах [14; 15] экспериментально показана зависимость роста гидрофобности поверхности от увеличения минерализации пластовой воды.

Таким образом, можно сделать некоторые выводы. Вода в горных породах находится в виде адсорбционных пленок и менисков, свойства которых (стабильность, характер расположения в поровом пространстве) значительно влияют на процесс адсорбции углеводородов в процессе формирования залежи и при разработке месторождений. Вода взаимодействует с породой, в результате чего может измениться структура порового пространства, а следовательно, и свойства породы, как было показано на примере с глинистыми минералами. Остаточная вода неравномерно распределяется в поровом пространстве коллектора, в результате чего часть поверхности оказывается занята адсорбированной водой, а часть – адсорбированными углеводородами. Гидрофобные и гидрофильные участки поверхности пор и каналов могут занимать как крупные, так и мелкие поры. Это опреде-

ляется структурой порового пространства, составом минеральной поверхности, составом насыщающих флюидов и термобарическими условиями. Описанные явления тесно связаны со смачиваемостью коллекторов и влияют на процессы движения нефти и вытеснение ее водой из пласта в процессе разработки.

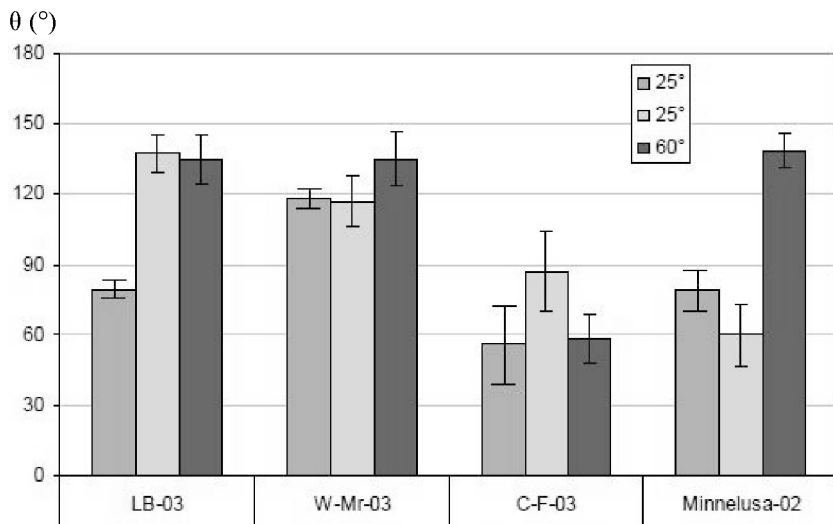
4.3. Влияние физических полей на формирование микроструктурной смачиваемости

4.3.1. Влияние температуры на формирование микроструктурной смачиваемости

На характер смачиваемости породы-коллектора влияет температура. Влияние температуры на смачиваемость тесно связана с физическими и химическими свойствами как поровой поверхности породы, так и с составом насыщающих углеводородов и воды. Как показали многочисленные эксперименты [20; 21; 50], с ростом температуры адсорбция активных компонентов нефти уменьшается, и следовательно, поверхность становится более гидрофильной. Поэтому все исследования на смачиваемость надо проводить при пластовой температуре с использованием природных пластовых флюидов (табл. 4.4).

Однако, как показывают эксперименты, влияние температурного фактора на смачиваемость нефтей различного состава неоднозначно (рис. 4.4).

Снижение или увеличение температуры в пласте во время проведения термических методов воздействия на залежь может влиять на нефтеотдачу. В работе [18] изучалось влияние повышения температуры на кварцевые и кальцитовые поверхности. Кварцевые песчаники становились более гидрофобными, а кальцитовые – более гидрофильными с ростом температуры. Также следует учитывать выпадение солей из минерального водного раствора при повышении температуры, осадок которых может изменять смачивающие свойства поверхности породы, образуя пленку [22; 24; 25].



0,1% асфальтены 0,8% асфальтены 6,0% асфальтены 8,6% асфальтены

Рис. 4.4. Сравнение углов смачивания между деканом и дважды дистиллированной водой на поверхностях, в течение 12 дней выдержанных в природной нефти различного состава при температурах 25°C и 60°C

4.3.2. Влияние давления на формирование микроструктурной смачиваемости

Кинетику изменения смачиваемости на различных минеральных поверхностях в зависимости от изменения давления и температуры изучали многие ученые [4; 6; 23; 46; 49]. Формирование природной микроструктурной смачиваемости неразрывно связано с процессами адсорбции полярных компонентов нефти на минералах, слагающих внутривыводную поверхность. Исследования, проведенные В.М. Березиным [4], продемонстрировали явную зависимость адсорбции активных компонентов нефти от давления (табл. 4.3).

М.А. Гейсман [6] с соавторами наглядно продемонстрировали сложный тип зависимости смачиваемости ($B_{12} = \cos\theta$) (рис. 4.5). По мере увеличения концентрации нефти в растворе толуола вид зависимости смачиваемости от давления усложняется. При малых

величинах давления по мере его роста происходит увеличение значений смачиваемости для всех значений концентрации нефти, отличных от нуля. При давлении 50 кг/см² имеет место максимум смачивания ($\Theta=26-33\%$), ($V_{12}=0,9-0,84$), который характерен даже для самых больших концентраций нефти в растворе. Дальнейший рост давления (до 350 кг/см²) обуславливает снижение смачиваемости. Смачиваемость становится ниже, чем при атмосферном давлении. Максимальная степень снижения смачиваемости наблюдается при максимальной концентрации нефти в растворе.

Таблица 4.3

Адсорбция смол и нафтеновых кислот из растворов, ($A \cdot 10^{-6}$) кг/м²
(н.к. * – нафтеновые кислоты, см.** – смолы)

Образец	Температура, °С	Давление, МПа					
		0,1		10,0		20,0	
		н.к.*	см.**	н.к.	см.	н.к.	см.
Кварцевый песок	20	1,3	5,1	1,3	7,8	1,3	8,1
	50	1,0	4,8	1,0	6,8	1,1	7,5
	80	0,9	4,1	0,9	6,2	0,9	6,9
	95	0,9	3,7	0,9	5,8	0,9	6,3
Порошок кальцита	20	1,0	3,1	1,0	4,3	1,0	4,5
	50	0,8	2,8	0,8	3,6	0,8	4,3
	80	0,7	2,6	0,7	3,4	0,8	4,0
	95	0,7	2,4	0,7	3,1	0,7	3,8
Образец	Температура, °С	Давление, МПа					
		50,0		60,0		80,0	
		н.к.*	см.**	н.к.	см.	н.к.	см.
Кварцевый песок	20	1,4	7,9	1,4	8,1	1,4	8,4
	50	1,2	7,3	1,1	7,5	1,2	8,0
	80	1,0	7,0	1,0	7,2	1,0	7,4
	95	0,9	6,8	0,9	7,0	1,0	7,1
Порошок кальцита	20	1,1	4,5	1,1	4,6	1,1	4,9
	50	0,9	4,3	0,9	4,4	0,9	4,7
	80	0,8	4,2	0,8	4,2	0,8	4,5
	95	0,7	3,9	0,7	4,1	0,8	4,4

Таблица 4.4

Адсорбция смол, ($A \cdot 10^{-6}$) кг/м²

Концентрация раствора, %	Температура, °С				
	20	35	50	80	95
	<i>Кварцевый порошок</i>				
0,1	5,1	4,5	4,2	4,1	3,7
0,25	10,1	8,5	7,2	6,8	6,5
0,5	16,0	14,6	13,3	12,6	12,2
0,75	20,2	18,7	17,3	16,1	15,4
1,0	23,5	22,3	22,0	19,7	18,8
1,5	24,3	23,7	23,1	21,2	20,4
	<i>Порошок из кальцита</i>				
0,1	3,2	2,7	2,4	2,1	1,8
0,25	8,5	8,1	7,9	6,2	6,1
0,5	12,5	9,8	9,0	8,6	8,4
0,75	14,0	13,0	12,0	11,7	11,1
1,0	14,5	13,8	13,5	12,9	12,7
1,5	16,9	15,3	14,0	13,0	12,6
	<i>Порошок из глины</i>				
0,1	5,4	5,1	4,9	4,7	4,5
0,25	12,2	10,1	9,2	8,3	7,8
0,5	17,6	15,7	15,0	14,6	14,4
0,75	23,2	21,7	21,2	20,4	20,0
1,0	25,5	24,1	23,8	23,0	21,3
1,5	26,4	25,1	24,6	23,8	23,4

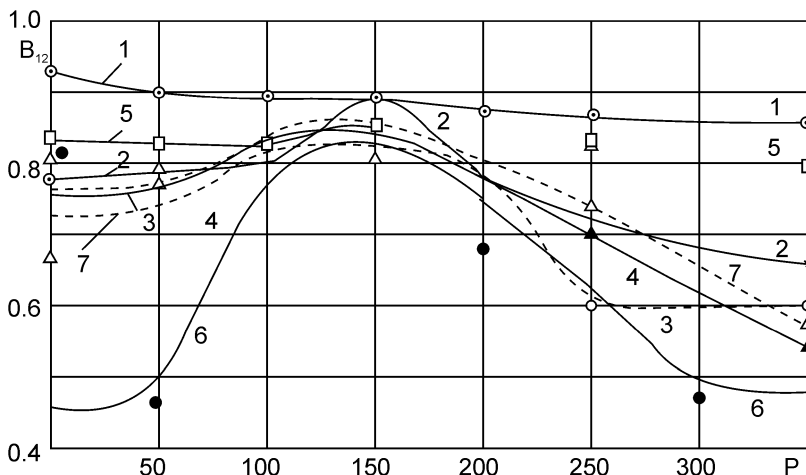


Рис. 4.5. Изменение смачиваемости кальцита, обрабатываемого толуольными растворами ромашкинской нефти, в зависимости от давления p ($\text{кг}/\text{см}^2$)

Гистерезисное смачивание (B_{12}) на границе: кальцит капля воды (дест.) азот: 1 \odot – 0%, 2 \times – 0,01%, 3 \circ – 0,5%, 4 \bullet – 1,0%, 5 \blacksquare – 5,0%, 6 – 25,0%, Δ – 100,0%

4.3.3. Электрические свойства насыщенного пласта

Существуют количественные связи между физическими свойствами горных пород (электрическими, радиоактивными, тепловыми, магнитными) и нефте-, водо- и газонасыщенностью, пористостью и проницаемостью. Для установления данных связей широко используют геофизические методы исследования коллекторских свойств породы. Смачиваемость влияет на некоторые виды каротажных измерений. Для каротажа сопротивлений необходим непрерывный путь тока через породу, который обеспечивается водой, т.к. вода является проводящим материалом для тока, а нефть и газ – диэлектриками. Если в пласте есть некоторое количество воды, то удельное сопротивление является функцией водонасыщенности. От количества и характера распределения воды и углеводородов в породе будет зависеть корректность расчета водонасыщенности в зависимости от удельного сопротивления.

Для расчета водонасыщенности используют уравнение Дакнова–Арчи:

$$S_w = (R_t/R_0)^n \quad (4.1)$$

S_w – водонасыщенность, д.ед., R_t – текущее удельное сопротивление (Ом·м), R_0 – удельное сопротивление при 100% водонасыщенности, n – показатель насыщенности.

На значение показателя насыщенности n влияет смачиваемость, горное давление, характер и микроскопическое распределение пластовых флюидов, а также типы и количество проводящих глинистых минералов [36]. Если водонасыщенность высокая, то n не зависит от смачиваемости, т.к. есть непрерывная пленка воды для электрического тока, в этом случае $n = 2$. В однородно гидрофобных системах при низкой водонасыщенности показатель водонасыщенности может достигать значения 10 и выше. Показатель насыщения необходимо измерять в условиях смачиваемости, которые существуют в пласте, т.е. на кернах с естественной или восстановленной водонасыщенностью, поскольку он является чувствительным показателем, влияет на корректное определение водонасыщенности, которая участвует в подсчете запасов. В противном случае водонасыщенность, определенная по ГИС будет занижена [27; 28].

4.3.4. Ядерно-магнитный резонанс и смачиваемость

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основан на резонансном поглощении электромагнитной энергии в веществах, обусловленном магнетизмом ядер. Эффект поглощения наблюдается в сильном магнитном поле, на которое накладывается более слабое поле области радиочастот. Источником энергии в ЯМР служит генератор радиочастот 10–60 МГц (длина волны 30–50 м).

Смачиваемость и ЯМР поверхностная релаксация зависят друг от друга. Смачиваемость контролирует расположение жидкости в пористых средах, а ЯМР поверхностная релаксация показывает, что жидкость в контакте с поверхностью минерала имеет время релаксации короче по сравнению с ее объемными значе-

ниями. Наблюдается хорошая согласованность в индексах смачивания, определяемых по методу ЯМР и методу Амотта–Гарвея, что дает основание использовать метод ЯМР с большой уверенностью в верности результата [42; 45; 50].

Список литературы, использованной в Главе 4

1. Асфальтены: проблемы и перспективы / К. Акбарзаде, А. Хаммами, А. Харрат, Д. Чжан, С. Алленсон, Д. Крик, Ш. Кабир, А. Джамалуддин, А. Дж. Маршал, Р. П. Роджерс, О. К. Маллинс, Т. Солбаккен // Нефтегазовое обозрение, 2007. С. 28–53.
2. Багринцева К.И. Карбонатные породы-коллекторы нефти и газа. – М.: Недра, 1977. 220 с.
3. Багринцева К.И., Козловцева З.И. К вопросу определения сорбционной способности пород-коллекторов по отношению к метану. Труды ЕНШгаза. Вып. 20/28 1/ – М.: Недра, 1964. С. 89–97.
4. Березин В.М. Фазовые проницаемости продуктивных песчаников для нефти и воды // Тр. УфНИИ, 1967. Вып. 36. С. 40–44.
5. Виноградов А.П. Неметаллические ископаемые СССР. – М.: Гостоптехиздат, 1943. 201 с.
6. Гейман М.А., Шнеерсон В.Б., Мамионов А.Г. Влияние давления на изменение смачиваемости минералов в нефтяных коллекторах. Известия академии наук СССР, отделение технических наук, Институт нефти АН СССР, 1995. С. 128–138.
7. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиров М.М. Аномальные нефти. – М.: Недра, 1975. 168 с.
8. Газизов А.А. Увеличение нефтеотдачи неоднородных пластов на поздней стадии разработки. – М.: Недра – Бизнесцентр, 2002. 639 с.
9. Гуревич Л.Г. Научные основы переработки нефти. – М.: Гостоптехиздат, 1940. 543 с.
10. Злочевская Р.И., Королёв В.А. Электроповерхностные явления в глинистых породах. М., МГУ, 1988. 177 с.
11. Казанский М.Ф. Анализ форм связи глин и почв при помощи термограмм сушки // Коллоидный журнал, 1959, т. 21, № 5. 25 с.
12. Капиллярные явления и нефтеотдача / М.Т. Абасов, Н.Д. Таиров, Д.Ш. Везиров и др. Баку: АН АзССР, Ин-т пробл. глубин. нефтегазовых месторождений, 1987. 147 с.
13. Карбонаты: Минералогия и химия / П.Х. Риббе, Р.Дж. Ридер, Дж. Р. Голдсмит и др. / под ред. Р. Дж. Ридера. Пер. с англ. [и предисл.] П.П. Смолина. М.: Мир, 1987. 329 с.

14. Киселев А.В. Лыгин В.Н. Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 151 с.

15. Клубова Т.Т. Каталитические реакции на глинистых минералах и их роль в генезисе нефти. Сб. Генезис нефти и газа, Недра, 1967, С. 228.

16. Ковалев А.А., Михайлов Н.Н. Экспериментальное исследование влияния полярных компонентов нефти на характеристики двухфазной фильтрации // М.: Вестник ЦКР Роснедра, научно-технический журнал, 2011 г., № 1 С. 29–34.

17. Колясев Ф.Е. Дифференциальная влажность почвы, ее теория и применение к земледелию // Почвоведение. –1944. – № 2–3.

18. Кузьмин В.А. Методика изучения пустотного пространства пород в РЭМ // Коллекторы газа на больших глубинах: тез. докл. шестой всесоюзной конф. М.: МИНГ, 1987. 196с.

19. Кузьмин В.А., Михайлов Н.Н., Скибицкая Н.А., Гурбатова И.П., Моторова К.А. Результаты электронно-микроскопических исследований влияния микроструктурных факторов порового пространства коллектора на характер насыщения нефтью // М.: Геология нефти и газа, научно-технический журнал, 2015 г., № 3, С. 34–44.

20. Королев В.А. Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы // Соросовский образовательный журнал. № 9, 1996. С. 79–85.

21. Корост Д.В. Неоднородность строения терригенных коллекторов и типы структуры их пустотного пространства (на примере верхней части тюменской свиты Уренского нефтяного месторождения Западной Сибири: автореф. дис. канд. геол.-мин. наук, 21.03.2012/ Дмитрий Вячеславович Корост; науч. руководитель Г.А. Калмыков. М., 2012. 17 с.

22. Кусаков М.М., Ребиндер П.А., Зинченко К.Е. Поверхностные явления в процессах фильтрации нефтей // Доклады АН СССР. 1940. т. 28. №5. С. 342–436.

23. Кусаков М.М., Лубман Н.М., Кошевич А.Ю. Влияние давления и температуры на поверхностное натяжение нефти. ДАН, LXXXXIV, 1950.

24. Лыков А.В. Кинетика и динамика процессов сушки и увлажнения (кожа, глина, целлюлоза, дерево, торф, уголь и пр.): учебное пособие/ под ред. Липатова С.М., Л. – М. Гизлепром, 1938. 592с.

25. Мархасин И.Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. – М.: Недра, 1977. 214 с.

26. Михайлов Н.Н., Ермилов М.О., Сечина Л.С. Экспериментальное определение коэффициента гидрофобизации валанжинских отложений

месторождений Крайнего Севера // М.: Газовая промышленность, 2015 г., № 3, С. 23–26.

27. Михайлов Н.Н., Джемесюк А.В., Кольчицкая Т.Н., Семенова Н.А. Изучение остаточного нефтенасыщения разрабатываемых пластов (обзор информ. Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений). – М.: ВНИИОЭНГ, 1990. 60 с.

28. Михайлов Н.Н., Ермилов М.О., Сечина Л.С. Экспериментальное исследование смачиваемости и анализ ее влияния на фильтрационно-емкостные свойства продуктивных коллекторов неомкомской залежи Ново-Уренгойского и Ямбургского месторождений: монография. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2012. 58 с.

29. Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С. Физико-химические аспекты смачиваемости и гидрофобизации пласта // Уфа, Технологии добычи и использования углеводородов, электронный научный журнал № 3 (2) 2014, С. 1–4, [<http://tp-ning.ru/img/03/6.pdf>]

30. Михайлов Н.Н., Семенова Н.А., Кольчицкая Т.Н. Моделирование влияния гетерогенной смачиваемости пласта на блокировку запасов углеводородов // Бурение и нефть. 2004. №4.

31. Михайлов Н.Н., Сечина Л.С. Роль адсорбированных флюидов при оценке эффективности методов повышения нефтеотдачи пластов / Доклады IV Международного научного симпозиума «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов». М.: ОАО «Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт». 2013. т. 2, С. 14–17.

32. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика: избранные труды. М.: Наука, 1979, 384 с.

33. Ребиндер П.А. Структурно-механические свойства глинистых пород и современные представления физико-химии коллоидов / в кн. Труды совещания по инженерно-геологическим свойствам горных пород. М.: АН СССР, 1956. С. 32–44.

34. Рощина Т.М. Адсорбционные явления и поверхность // Соровский образовательный журнал. 1998. №2. С. 89–94.

35. Состав и распределение алкил-нафталинов в нефтях Западной Сибири / А.К. Головкин, А.Э. Конторович, Г.С. Певнева, Е.А. Фурсенко // Геология и геофизика. 2014. т. 55 (5–6). С. 931–940.

36. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988.

37. Anderson W.G. Wettability Literature Survey, Part 1: Rock – oil-brine interactions and effects of core handling on wettability // J. Petrol. Technol. – 1986. P. 1125–1144.

38. Buckley J.S., Wang J., Creek J.L. Solubility of the Least-Soluble Asphaltenes // *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. 2007. vol. 16. P. 401–437.

39. Buckley J.S. Microscopic investigation of the onset of asphaltene precipitation // *Fuel Science and Technology International*. 1996. vol. 14. no. 1–2. P. 55–74.

40. Buckley J. S. Mechanisms and consequences of wettability alterations by crude oils: PhD Thesis // *Heriot–Watt University*. 1996. vol. 9.

41. Buckley J.S, Liu Y., Monsterleet S. Mechanisms of Wetting Alterations by Crude Oils SPE 37230: New Mexico Petroleum Recovery Research Center // *New Mexico Inst. Of Mining and Technology*. 1997. №23.

42. Chen J., Hirasaki G. J., Flaum M. NMR wettability indices: effect of OBM on wettability and NMR responses // *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 52. no. 1–4, 2006. P. 161–171.

43. Dubey S. T., Waxman M. H. Asphaltene adsorption and desorption from mineral surfaces // *SPE Reservoir Eng.* 1991. 8. P. 389395.

44. Fundamentals of Wettability: Electronic resource / Wael Abdallah [et al.] // *Oilfield Review*. 2007. vol. 19. № 2.
[https://www.slb.com/~media/files/resources/oilfield_review/ors07/sum07/p44_61.pdf]

45. Hsu Wen-Fu, Li X., Flumerfelt R.W. Wettability of porous media by NMR relaxation methods. SPE 24761–MS. 67th Annual Technical Conference and Exhibition, Washington DC. 1992, 4–7 October permeability.

46. Hjelmeland, O.S., Larrondo, L.E. (1986). Experimental investigation of the effects of temperature, pressure, and crude oil composition on interfacial properties. *SPE Reservoir Engineering*. P. 321–328.

47. N.N. Mikhailov, O.M. Ermilov, and L.S. Sechina Physicochemical Peculiarities of Absorption Oil in Core Samples of Gas Condensate Deposit. *Doklady Earth Sciences*, Pleiades Publishing 2016, Vol. 466, Part 1, P. 24–27.

48. Solubility and phase behaviour of asphaltenes. in E.Y. Sheu and O.C. Mullins (Ed.) / Cimino R. [at el.] // *Asphaltenes: Fundamentals and Applications*. 1996. P. 97–130

49. W. Wang, A. Gupta Investigation of the Effect of Temperature and Pressure on Wettability Using Modified Pendant Drop Method. SPE 30544–MS. Society of Petroleum Engineers. Dallas, Texas. 1995, 22–25 October.

50. Wong H., Morris S., Radke C.J. Three-dimensional menisci in polygonal capillaries // *Journal of Colloid and Interface Science*. vol. 148., issue 2, 1992. P. 317–336.

Раздел III

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТРУКТУРНОЙ СМАЧИВАЕМОСТИ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ

Глава 5. Существующие способы определения смачиваемости пластовых систем

5.1. Параметры смачивания и способы их определения

Большое разнообразие методов оценки смачиваемости свидетельствует об отсутствии универсального метода и о неопределенности области их использования [27].

Система порода – нефть – вода является целостной природной системой, в которой все компоненты взаимодействуют друг с другом, поэтому различные характеристики системы необходимо изучать всесторонне и комплексно [1; 2; 3; 16].

Существуют прямые и косвенные методы определения смачиваемости. К прямым количественным методам определения смачиваемости относятся: определение краевого угла смачивания (θ), метод изотермической сушки. К косвенным методам относятся: метод Амотта, метод USBM, метод адсорбции воды, ОСТ 39-180-85, капиллярная пропитка, кривые относительной фазовой проницаемости, метод ядерно-магнитного резонанса, адсорбция метиленовой сини (метиленовой голубой).

Самые ранние попытки количественно оценить смачиваемость принадлежат Юнгу (1804 г.). Он показал, что форма капли на твердой поверхности определяется соотношением сил молекулярного притяжения между молекулами жидкости и твердого тела и взаимным притяжением молекул жидкости (рис. 5.1). Также

он показал, что равновесный краевой угол смачивания – постоянная величина для каждой данной системы твердая поверхность – жидкость – среда и вывел уравнение для расчета краевого угла смачивания (формула 5.1, 5.2).

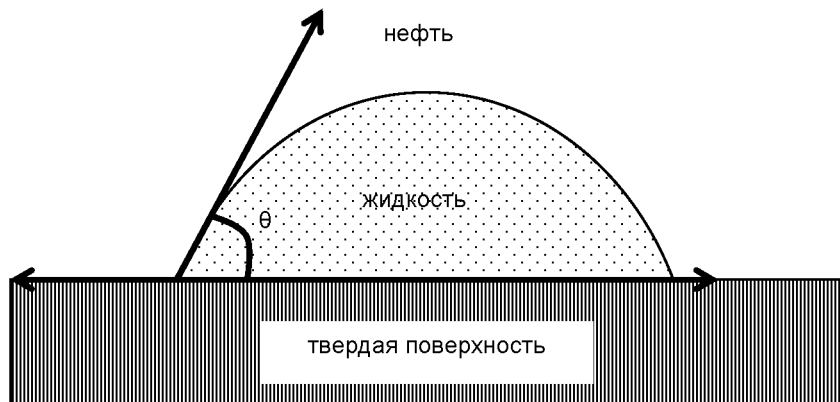


Рис. 5.1. Капля жидкости на гладкой поверхности

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cdot \cos\theta \quad (5.1),$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}}, \quad (5.2)$$

где $\sigma_{2,3}$ – межфазное натяжение между твердой поверхностью и нефтью, $\sigma_{1,3}$ – межфазное натяжение между твердой поверхностью и поверхностью капли воды, $\sigma_{1,2}$ – межфазное натяжение между поверхностью капли воды и нефтью, θ – угол смачивания. При $\theta = 0^\circ$ – полное смачивание, при $\theta = 180^\circ$ – полное несмачивание (1 – жидкость, 2 – нефть, 3 – твердая поверхность).

Для измерения θ применяют различные способы: наклонная плоскость, цилиндр, подъем жидкости в капилляре, метод сидячего пузырька или капли и др. Все эти методы хорошо работают при условии использования гладкой чистой поверхности и чистых жидкостей. Поэтому для определения смачиваемости в реальных природных средах они не применимы, т.к. шероховатости, поры, микротрещины, физико-химическая неоднородность поверхности будут оказывать сильное воздействие на смачивание

твердой поверхности. Эти неоднородности приводят к проявлению гистерезиса смачивания, который играет огромную роль в реальных средах. Гистерезисом смачивания называется способность жидкости иметь при контакте с твердым телом несколько устойчивых (метастабильных) статических краевых углов, отличных от равновесного (термодинамического) значения. Даже при соблюдении постоянных термодинамических условий одна и та же капля жидкости на одной и той же поверхности будет иметь различные статические углы смачивания в зависимости от условий ее формирования.

Для описания характера движения жидкости в реальных пористых телах, таких, как сообщающиеся узкие каналы капилляров с переменным поперечным сечением, используют зависимость капиллярного давления p_k и радиуса канала r . Впервые эту зависимость получил Лаплас (1805 г.), для сферической поверхности она выглядит так (формула 5.3):

$$p_k = \frac{2\sigma_{\text{жг}}}{R}, \quad (5.3),$$

где $\sigma_{\text{жг}}$ – поверхностное натяжение жидкости, R – радиус кривизны мениска.

Для сужающегося и расширяющегося канала зависимость p_k от r различна (формула 5.4, 5.5):

$$p_k = \frac{2\sigma_{\text{жг}} \cos(\theta_0 + \alpha)}{r} \quad (5.4),$$

$$p_k = \frac{2\sigma_{\text{жг}} \cos(\theta_0 - \alpha)}{r}, \quad (5.5)$$

где $\sigma_{\text{жг}}$ – поверхностное натяжение жидкости, r – радиус канала, α – угол наклона стенки канала к его оси.

Для вытеснения жидкости по каналу переменного сечения необходимо преодолеть капиллярное давление, создавая внешнее давление. Гистерезис проявляется в том, что при одном и том же внешнем давлении мениск может занимать разные положения в поре в зависимости от направления перемещения жидкости [23].

5.5.1. Метод измерения контактного угла смачивания

Смачиваемость жидкостью твердой поверхности может характеризоваться «краевым эффектом» (образованием мениска) на границе раздела трех фаз (например, порода – вода – нефть) [10]. Или если на поверхность твердого тела нанести каплю жидкости, то она под действием молекулярных сил растечется и примет форму линзы (рис. 5.2).

Угол, образованный касательной к капле в точках ее периметра θ_c зависит от поверхностных натяжений на разделах фаз. Из условий равновесия векторов (угол смачивания отвечает термодинамическому равновесию), без учета сил тяжести получим уравнение Юнга (формула 5.2).

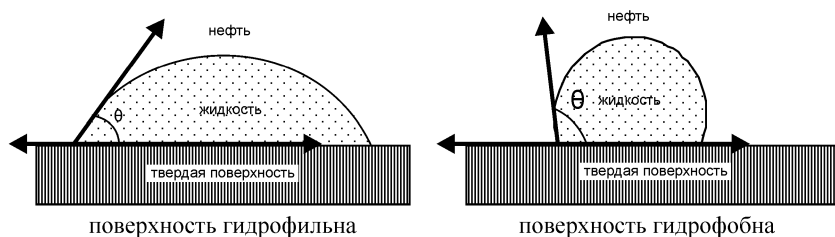


Рис. 5.2. Схема образования контактного угла в системе гладкая поверхность – вода – нефть

В этих уравнениях $\sigma_{в,п}$ и $\sigma_{н,п}$ практически неизвестны, поэтому о соотношении поверхностных натяжений судят по углу смачивания.

Из выражения 5.2 видно, что чем меньше значение поверхностного натяжения между твердой поверхностью и жидкостью, тем лучше смачивается поверхность. Или, иначе, поверхность должна лучше смачиваться той жидкостью, которая обладает меньшей разностью полярностей между твердым телом и жидкостью, т. е. меньшим значением поверхностного натяжения на их разделе (рис. 5.2). Если $0 < \theta < 90^\circ$ ($1 < \cos\theta < 0$) – поверхность гидрофильна, $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ($0 < \cos\theta < -1$) – поверхность гидрофобна. Значение θ , если исключить влияние силы тяжести, не

зависит от размеров капли и определяется лишь молекулярными свойствами поверхностей твердого тела и соприкасающихся фаз. Поэтому, исходя из теории поверхностных явлений, можно установить связь краевого угла смачивания θ_c с поверхностным натяжением между твердым телом и жидкостью.

Угол смачивания на идеальной поверхности зависит от множества факторов: механического строения поверхности, адсорбции на ней газов, поверхностно-активных и других веществ, от ее загрязнения, электрического заряда и т. д. Особенно большое влияние на угол смачивания оказывают процессы адсорбции в связи с изменением химического строения поверхности твердого тела. Если при этом к поверхности ориентирована неполярная углеводородная цепь поверхностно-активных веществ, то гидрофильные радикалы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}$, $-\text{CONH}_2$ и др.), обращенные в сторону жидкости, способствуют смачиванию поверхности водой. При обратной ориентации поверхность гидрофобизуется [8].

Методы измерения краевого угла смачивания делятся на статические и динамические (для жидкостей). К статическим методам относятся метод отрыва кольца (метод Дью Нуи [28]), метод пластинки (метод Вильгельми [29]), метод вращающейся капли, метод падающей капли [26]; к динамическим – метод максимального давления в пузырьке (метод Ребиндера), метод объема капли [6]. Для твердых тел: метод лежащей капли, динамический метод Вильгельми, метод Вильгельми с единичным волокном, метод определения краевого угла в случае порошков. Традиционная методика лежащей капли и оптического измерения угла смачивания по замеру угла мениска, образованного на поверхности образца детально описаны в работе [29].

Измерение угла смачиваемости по капле на поверхности образца породы легко выполняется современными оптическими средствами. Однако способ не получил широкого распространения из-за сложности и трудоемкости нанесения механическим способом большого числа соизмеримых по размеру капель. Кроме этого, для пористых пород этот метод не пригоден, так как нанесенные капли быстро впитываются в породу.

Суть метода определения контактного угла заключается в следующем: чистую гладкую минеральную поверхность (кварцевую или кальцитовую) устанавливают в специальную ячейку, заполненную чистой минерализованной водой без кислорода. На пластину наносится капля нефти таким образом, чтобы она контактировала с большей частью поверхности пластины. В случае двух параллельных пластин каплю нефти помещают между ними. Для достижения равновесного состояния каплю нефти оставляют в таком положении на несколько дней. После достижения равновесного положения пластину наклоняют, а в случае двух параллельных пластин пластинки смещают параллельно друг другу так, чтобы капля нефти слегка сдвинулась. При этом минерализованная вода перемещается над той частью пластинки, где раньше контактировала с нефтью. Угол контакта в этом случае будет называться «наступающим» – $\theta_{\text{наст}}$ (рис. 5.3), т.е. угол, измеренный после прекращения растекания капли. При перемещении капли в обратном направлении образуется отступающий контактный угол – $\theta_{\text{отст}}$. Разность ($\theta_{\text{наст}} - \theta_{\text{отст}}$) называется кинетическим гистерезисом контактного угла (рис. 5.3).



Рис. 5.3. Схема гистерезиса контактного угла

Поверхность поровых каналов имеет сложный микрорельеф с выступами и впадинами различной формы и размера. Наличие шероховатости (рис. 5.4) влияет на качество измерения контактного угла по двум причинам: термодинамическая, когда неровности увеличивают реальную поверхность по сравнению с идеально гладкой; вторая причина – кинетическая. Во втором случае скорость растекания жидкости вдоль канавки (впадины) и при попадании ее в канавку будет разной, наличие впадин снижает скорость растекания.

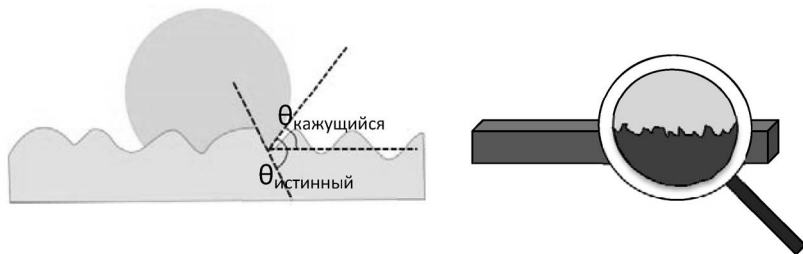


Рис. 5.4. Пример шероховатой поверхности естественного образца породы

Пласты нефтегазовых коллекторов имеют различный минеральный состав. Участки внутривыводной поверхности имеют разную величину поверхностной энергии, что вызвано неоднородностью кристаллической структуры и химическим составом. Другими словами, отдельные участки поверхности имеют различную адсорбционную активность [24]. Присутствие глинистых минералов в породе делают невозможным адекватно рассчитать контактный угол смачивания, поскольку глинистые минералы обладают высокой адсорбционной активностью.

Для измерения контактного угла смачивания следует использовать гладкие чистые поверхности (искусственные керны) и чистые жидкости (отсутствует адсорбция и десорбция поверхностно-активных компонентов). В реальных условиях внутренняя поровая поверхность породы шероховатая и гетерогенная, имеет неоднородную структуру (поры и капилляры различных размеров) и неоднородное насыщение флюидами с присутствием поверхностно-активных веществ. В этом случае при определении контактного угла требуется значительное время для достижения равновесного состояния. Также смачиваемость является величиной не постоянной, а зависит от состава минеральной поверхности, свойств насыщающих флюидов и взаимодействия между ними. В связи с этим все методы определения смачиваемости по контактному углу смачивания не учитывают реальных физико-химических условий и дают лишь приблизительную оценку характеристики смачивания. Все перечисленные выше методы измерения контактного угла не учитывают структуру порового пространства.

5.5.2. Краевой угол на фрактальной поверхности

Фрактальные поверхности, как было отмечено ранее, представляют собой сильно шероховатые поверхности. Как и в случае просто шероховатых поверхностей, краевой угол на подложке с фрактальной структурой существенным образом отличается от краевого угла на гладкой подложке. Теоретически величина краевого угла на фрактальной поверхности может быть определена в ситуации, когда размер капли превышает масштабы, на которых выполняются закономерности, отвечающие фрактальной структуре. Ограничимся рассмотрением типичной для макроскопических систем ситуации, когда размер капли превышает масштаб наиболее крупных неоднородностей на фрактальной поверхности. Эта ситуация характерна для микроскопических систем на поверхности коллектора.

Пусть капля радиуса R_0 переходит из объемной фазы на поверхность. Примем, что фрактальная структура поверхности начинает проявляться с масштаба δ_0 и ограничена сверху масштабом Δ_0 . Пусть d_1 – размер молекул жидкости, а d_2 размер молекул газа (или эквивалентной ему фазы). Тогда площади межфазной поверхности, измеренные на масштабах d_1 и d_2 равны соответственно

$$A_f = \left(\frac{d_1}{\delta_0} \right)^{2-d_f} \quad \text{и} \quad A_f = \left(\frac{d_2}{\delta_0} \right)^{2-d_f}, \quad \text{где } A_f - \text{ некая постоянная; } d_f - \text{ фрактальная размерность поверхности.}$$

Здесь надо обратить внимание на различие просто шероховатых поверхностей и шероховатых поверхностей с фрактальной структурой. Для обычных шероховатых поверхностей площадь межфазной поверхности не зависит от типа флюида. Для фрактальных же поверхностей площадь будет определяться размером молекул, который в данном случае является размером зонда, с помощью которого измеряется площадь фрактальной поверхности. Именно по этой причине расчет краевого угла для фрактальных поверхностей не сводится просто к аналогичному расчету, проведенному для шероховатых поверхностей.

Для капли размером $R_0 > \Delta_0$ масштаб измерения площади фрактальной поверхности равен Δ_0 . Тогда площадь основания шарового сегмента, очевидно, равна

$$Af = \left(\frac{\Delta_0}{\delta_0} \right)^{2-df} \quad (5.6)$$

и мы можем написать следующее соотношение:

$$Af \left(\frac{\Delta_0}{\delta_0} \right)^{2-df} = \pi R^2 \sin^2 \theta \quad (5.7)$$

С учетом выше приведенных соотношений изменение свободной энергии капли при переносе ее на фрактальную подложку может быть записано в виде:

$$\begin{aligned} \Delta F = & \gamma_{sl} A_f \left(\frac{d_1}{\delta_0} \right)^{2-df} - \gamma_{sv} A_f \left(\frac{d_2}{\delta_0} \right)^{2-df} + \\ & + \gamma_{lv} 4\pi R_0^2 \left[\frac{(1 - \cos \theta) g_a(\theta)}{2} - 1 \right] \end{aligned} \quad (5.8)$$

или с учетом соотношения (5.7):

$$\begin{aligned} \Delta F = & \left[\gamma_{sl} \left(\frac{d_1}{d_0} \right)^{2-df} - \gamma_{sv} \left(\frac{d_2}{d_0} \right)^{2-df} \right] \pi R_0^2 g_a(\theta) \sin^2 \theta + \\ & + \gamma_{lv} 4\pi R_0^2 \left[(1 - \cos \theta) g_a(\theta) / 2 - 1 \right] \end{aligned} \quad (5.9)$$

Используя теорию смачивания, приходим к следующему выражению для равновесного краевого угла на фрактальной поверхности:

$$\begin{aligned} \cos \theta_f = & \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \left\{ \left[\frac{1 - (\gamma_{sv} / \gamma_{sl})(d_2 / d_1)^{2-df}}{1 - (\gamma_{sv} / \gamma_{sl})} \right] \left(\frac{d_1}{\Delta_0} \right)^{2-df} \right\} = \\ = & \cos \theta_0 \left\{ \left[\frac{1 - (\gamma_{sv} / \gamma_{sl})(d_2 / d_1)^{2-df}}{1 - (\gamma_{sv} / \gamma_{sl})} \right] \left(\frac{d_1}{\Delta_0} \right)^{2-df} \right\} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Из формулы 5.10 видно, что краевой угол на фрактальных поверхностях определяется не только межфазными натяжениями,

но и размерами молекул, а также масштабом, отвечающим верхнему пределу фрактального приведения поверхности. Если нижний предел δ_0 превышает размеры молекул, то формула 5.10 существенно упрощается. В этом случае площадь межфазной поверхности, измеренная на масштабах δ_0 , d_1 и d_2 , имеет одну и ту же величину, поэтому в формуле 5.10 можно заменить d_1 и d_2 на δ_0 , что приводит к следующему достаточно простому выражению:

$$\cos\theta_f = \cos\theta_0 \left(\frac{\delta_0}{\Delta_0} \right)^{2-d_f} \quad (5.11),$$

сходному с полученным для шероховатых поверхностей.

Поскольку фрактальная размерность поверхностей d_f всегда больше двух, а нижний и верхний масштабы, ограничивающие область фрактальной структуры, могут сильно различаться ($\Delta_0 \gg \delta_0$), то на фрактальной поверхности краевой угол может существенно отличаться от краевого угла на гладкой подложке из той же породы, причем на фрактальной поверхности капли существенно лучше (или наоборот существенно хуже) смачивают поверхность.

Эффект повышения отталкивающей способности для фрактальных поверхностей был экспериментально подтвержден. Сверх водо- и нефтеотталкивающие поверхности с фрактальной структурой были получены. Большая серия экспериментов по изучению водо- и нефтеотталкивающих свойств фрактальных поверхностей представлена в работах Ролдугина В.И. В этих экспериментах поверхность анодированного алюминия, имевшая фрактальную размерность 2, 19, обрабатывалась перфтортрихлорсиланами для получения супер водоотталкивающей поверхности и перфорированными моноалкилфосфатами для получения масло отталкивающей поверхности.

На рис. 5.5 представлены зависимости краевого угла смеси вода/этанол на обработанных различными модификаторами гладкой и фрактальной поверхностях. Видно существенное различие зависимостей краевого угла от поверхностного натяжения: для

гладких поверхностей имеет место плавное увеличение краевого угла с ростом поверхностного натяжения, тогда как для фрактальных поверхностей области медленного изменения краевого угла разделены скачкообразным его изменением.

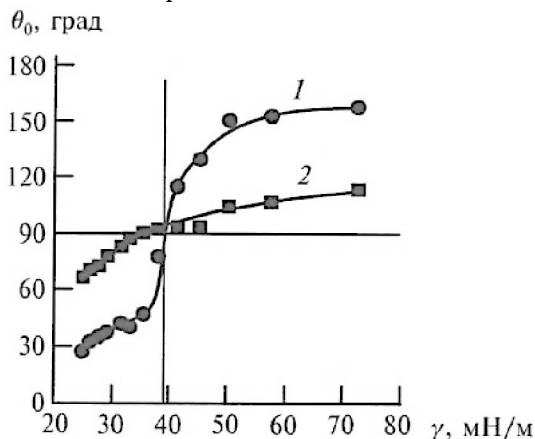


Рис. 5.5. Зависимости краевого угла смеси вода/этанол на обработанных различными модификаторами фрактальной (1) и гладкой (2) поверхностях от поверхностного натяжения смеси

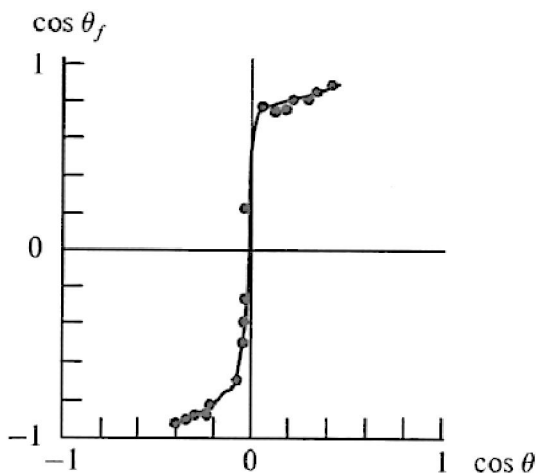


Рис. 5.6. Зависимость краевого угла на фрактальной поверхности от краевого угла на гладкой поверхности для смеси вода/этанол

На рис. 5.6 представлена также зависимость краевого угла на фрактальной поверхности от краевого угла на гладкой поверхности. Видно, что экспериментальные данные хорошо соответствуют зависимости (5.11).

5.5.3. Измерение контактного угла смачивания по методике К.И. Багринцевой и Т.С. Преображенской

Данный метод [4] позволяет определять контактные углы смачивания в идентичных условиях на нескольких образцах сразу с помощью микроскопа. Тонкие 2 мм пластины, выпиленные из кернов горной породы параллельно или перпендикулярно к напластованию, шлифуют, кипятят и насыщают под вакуумом моделью нефти, керосином или водой. Использование тонких пластинок позволяет свести практически к минимуму эффект капиллярных явлений. Далее эти пластины помещаются в кюветы, заполненные жидкостью, полярно противоположной исследуемой. Кюветы находятся на специальной неподвижной платформе, вокруг которой, вращая микроскоп, измеряют максимальный диаметр и высоту капли с обеих сторон каждой пластины. Условия измерения следующие: максимальный диаметр капли не должен превышать 1 мм, в противном случае капли сливаются и не отражают реальную характеристику смачиваемости (часто это происходит в сильнопористых разностях), число образовавшихся капель должно быть не меньше 20, также есть определенные условия проведения шлифовки, времени кипячения, вакуумирования, времени установления равновесного состояния и времени интервалов замеров. Контактный угол рассчитывают по формулам 5.12, 5.13:

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{2h}{d_{\max}} \quad (5.12),$$

$$\cos \theta = \sum_{i=1}^n f_i \cos \theta_i \quad (5.13)$$

где θ – контактный угол, h – высота капли, d_{\max} – максимальный диаметр капли, f_i – значение координат местоположения измеряемых капель.

Поверхности по результатам измерения контактного угла делят на три зоны: $0-75^\circ$ – гидрофильная, $75-105^\circ$ – промежуточная, $105-180^\circ$ – гидрофобная. Для каждой зоны рассчитывают среднее значение контактного угла. А также определяют процентное содержание капель в диапазоне от $1-180^\circ$ через каждые 10° .

Данный метод позволяет сформировать капли одного размера и соблюсти одинаковые условия проведения измерения. Также метод позволяет визуально наблюдать динамику формирования капель. Метод дает возможность координатной привязки каждого измеренного контактного угла к минеральному составу породы и структуре порового пространства, что позволяет выявлять неоднородность смачивания отдельных частей поверхности пластинок и оценивать влияние отдельных минералов на гидрофобизацию.

Авторы данной методики обращают внимание на тот факт, что механизм процесса образования капель на поверхности определяется структурой исследуемых материалов и структурой порового пространства. Так, в плотных образцах породы (пористость менее 10%) капли образуются из поверхностной пленки с момента погружения пластинки в кюветы и еще в течение нескольких часов, при этом конфигурация капель неизменна. В более пористых породах (пористость больше 10%) время образования капель увеличивается и число капель непрерывно растет. Авторы предполагают, что процесс формирования капель в этом случае связан не только с поверхностными явлениями, но и с капиллярным движением насыщающих флюидов. Временной интервал замеров на плотных образцах, как правило, увеличивается.

На гидрофобизацию влияет структура порового пространства (наличие пор и трещин) в породе-коллекторе. На образцах Оренбургского газоконденсатного месторождения был проведен анализ зависимости степени гидрофобизации (по краевому углу смачивания) от структуры порового пространства. Высокие значения краевого угла смачивания (более 105°) прослеживаются у коллекторов порового типа. Низкопористые разности (1–3%) преимущественно гидрофобны в области трещин и стилолитовых швов, и

преимущественно гидрофильны в области микропор. Но данная закономерность не постоянна и различна для других месторождений. Например, автор [30] при изучении карбонатных образцов месторождений Средней Азии сталкивался с тем, что низкопористые (1–18%) образцы породы имели среднее значение контактного угла $80\text{--}90^\circ$, то есть имело место промежуточное смачивание, при этом породы с гидрофильными свойствами отсутствовали. На другом месторождении образцы имели высокую удельную поверхность ($0,25\text{--}0,33\text{ м}^2/\text{г}$) и высокое значение остаточной воды, то есть логично было предположить гидрофильный характер смачиваемости, однако число капель со средним контактным углом $12\text{--}15^\circ$ было очень мало. Данные отклонения авторы объяснили тем, что строение пор, их морфология и сообщаемость искажают истинную картину поверхностных свойств. Также следует учитывать минералогические включения, такие как ангидрит, гипс, кальцит в состав породы при изучении смачиваемости. Данные включения снижают средний контактный угол, тем самым выявляя зоны с гидрофильным характером смачивания [30].

5.5.4. Метод Амотта

Метод Амотта – количественный метод оценки смачиваемости породы. Метод Амотта сочетает в себе пропитку и форсированное вытеснение для измерения интегрального среднего значения смачиваемости керна. В данном методе обычно используют цельный природный образец керна и флюид. Метод Амотта основан на том принципе, что смачивающий флюид будет впитываться в керн, как правило, спонтанно вытесняя несмачивающий. Отношение спонтанного впитывания к форсированному вытеснению обычно уменьшает влияние других факторов, таких как относительная проницаемость, вязкость и начальная водонасыщенность породы.

Обычно керн готовят путем центрифугирования в рассоле до достижения остаточной нефтенасыщенности. В методе Амотта можно выделить следующие четыре этапа:

1. Погружение керна в нефть и измерение объема воды, вытесненной путем спонтанной пропитки нефтью в течение 20 часов.

2. Центрифугирование этого керна в нефти до достижения неуменьшающейся водонасыщенности и измерение суммарного объема вытесненной воды, включая объем вытесненной воды при спонтанной пропитке.

3. Погружение керна в рассол и измерение объема нефти, вытесненной путем спонтанной пропитки воды в течение 20 часов.

4. Центрифугирование этого керна в рассоле до достижения остаточной нефтенасыщенности и измерение суммарного объема вытесненной нефти.

Результаты эксперимента выражаются в следующем:

1. Отношение вытесненной нефти (формула 5.14): отношение объема воды, вытесненной за счет спонтанной пропитки нефтью, V_{wsp} , к суммарному объему воды, вытесненной за счет пропитки нефтью и центрифугирования V_{wt} :

$$\delta_0 = V_{wsp} / V_{wt} \quad (5.14),$$

где V_{wsp} – объем воды, вытесненной нефтью при спонтанной пропитке; V_{wt} – общий объем воды, вытесненный нефтью как при пропитке, так и при центрифугировании.

2. Отношение вытесненной воды (формула 5.15): отношение объема нефти, вытесненной за счет спонтанной пропитки водой, V_{osp} , к суммарному объему вытесненной нефти, вытесненной за счет пропитки водой и центрифугирования, V_{ot} ,

$$\delta_w = V_{osp} / V_{ot} \quad (5.15),$$

где V_{osp} – объем нефти, вытесненной водой при спонтанной пропитке; V_{ot} – общий объем нефти, вытесненный водой как при пропитке, так и при центрифугировании.

Керны, преимущественно смачиваемые водой, имеют положительную величину δ_w , а величина $\delta_0 = 0$. Отношение δ_0 («вытеснение водой») стремится к 1, и достигает ее по мере увеличения смачиваемости водой. Точно также, керны, преимущественно смачиваемые нефтью, имеют положительное значение δ_0 , а $\delta_w = 0$.

Если оба значения равны нулю, то керн имеет нейтральную смачиваемость.

Другие исследователи [31; 33] модифицировали метод Амотта, основываясь на том, что 20 часов пропитки недостаточно. Дополнение к методу Амотта состоит в том, что естественный, насыщенный рассолом образец породы, после спонтанной пропитки нефтью сначала центрифугируется в рассоле, а затем центрифугируется в нефти, до достижения неумещающей водонасыщенности. Отношения δ_w и δ_o рассчитываются как и прежде, но кроме этого, рассчитывается еще и показатель Амотта–Гарвея (формула 5.16):

$$J_{AH} = \delta_w - \delta_o = (V_{osp}/V_{ot}) - (V_{wsp}/V_{wt}) \quad (5.16).$$

Показатель смачиваемости J_{AH} в этом случае изменяется в пределах от +1 (полностью смачивается водой) до –1 (полностью смачивается нефтью). В работе [33] установлено, что система гидрофильна, если $J_{AH} < 1$; имеет промежуточную смачиваемость при $-0,3 < J_{AH} < 0,3$; гидрофобна, если $-1 < J_{AH} < -0,3$ (табл. 5.1).

Таблица 5.1

**Классификация показателя смачиваемости J_{AH}
по методу Амотта–Гарвея (по Cuiec L.E.)**

Ранги показателя Амотта–Гарвея J_{AH}	Смачиваемость
От +0,3 до +1,0	гидрофильный
От +0,1 до +0,3	слабогидрофильный
От –0,1 до +0,1	Нейтральный
От –0,3 до –0,1	слабогидрофобный
От –1,0 до –0,3	гидрофобный

Также существует еще одна модификация метода Амотта [37], в которой авторы изменили способ измерения скорости пропитки. Образец подвешивается на тонкой нити в воде и нефти и взвешивается на электрических весах. Изменение в весе фиксируется во времени. Смачиваемость керна определяется как сумма стандартных показателей смачиваемости (δ_w , δ_o) и скоростей спонтанной пропитки.

Одним из недостатков метода Амотта и его модификаций является нечувствительность в области нейтральной смачиваемости. Существуют ограничения по контактному углу смачивания (приблизительно $60\text{--}120^\circ$), когда ни один из флюидов не будет спонтанно поглощать и вытеснять другой. Также ограничение будет зависеть от начальной насыщенности образца. Еще одним недостатком является применение только не рыхлых, мало поддающихся разрушению кернов во избежание потерь во время проведения опыта.

5.5.5. Метод Тульбовича

Отраслевой стандарт «Метод определения смачиваемости углеводородосодержащих пород» (1985 г.) относится к динамическим методам и дает количественную оценку осредненной смачиваемости породы [19; 23].

Подготовка эксперимента. Для проведения эксперимента необходим образец правильной геометрической формы, хорошо сцементированный для обеспечения целостности при работе в жидких флюидах и центрифугировании. Проницаемость по газу должна быть не менее $0,01 \text{ мкм}^2$.

Природный не экстрагированный образец перед проведением эксперимента необходимо экстрагировать в спирто-бензольной смеси или четыреххлористым углеродом. Затем образец промывают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 105°C до стабилизации веса.

Проведение эксперимента.

1. Экстрагированный образец насыщают дистиллированной водой под вакуумом. Определяют массу образца, погруженного в воду.

2. Погружают насыщенный водой образец в керосин на 20 часов. Определяют массу образца, погруженного в воду.

3. Образец помещают в стакан центрифуги, заполненный керосином и производят центрифугирование в течение 30 мин при

факторе разделения 2500. Определяют массу образца, погруженного в воду.

4. Образец погружают в дистиллированную воду на 20 часов. Взвесить образец в дистиллированной воде.

5. Образец помещают в стакан центрифуги, заполненный дистиллированной водой и производят центрифугирование в течение 30 мин при факторе разделения 2500. Определяют массу образца, погруженного в воду.

6. Все результаты измерений заносят в таблицу.

Вместо керосина допускается замена на нефть или ее модель, а дистиллированную воду можно заменять на пластовую или ее модель.

Обработка результатов эксперимента.

1. Количество воды, вытесненной керосином из образца в результате противоточной капиллярной пропитки (формула 5.17), см³:

$$V_B = (P_1 - P_2) / (\rho_B - \rho_K), \quad (5.17),$$

где P_1 – масса образца в дистиллированной воде, насыщенного дистиллированной водой, г; P_2 – масса образца в дистиллированной воде после противоточной капиллярной пропитки, г; ρ_B – плотность дистиллированной воды, г/см³; ρ_K – плотность керосина, г/см³.

2. Количество воды, вытесненной керосином из образца в результате противоточной капиллярной пропитки и центрифугирования (формула 5.18), см³:

$$V_B^\Sigma = (P_1 - P_3) / (\rho_B - \rho_K) \quad (5.18),$$

где P_3 – масса образца в дистиллированной воде после центрифугирования в керосине, г;

3. Количество керосина, вытесненного дистиллированной водой из образца в результате противоточной капиллярной пропитки (формула 5.19), см³:

$$V_K = (P_4 - P_3) / (\rho_B - \rho_K) \quad (5.19),$$

где P_4 – масса образца в дистиллированной воде после погружения его в дистиллированную воду в течение 20 часов, г;

4. Количество керосина, вытесненного дистиллированной водой из образца в результате противоточной капиллярной пропитки и центрифугирования (формула 5.20), см³:

$$V_k^\Sigma = (P_5 - P_3) / (\rho_v - \rho_k) \quad (5.20),$$

где P_5 – масса образца в дистиллированной воде после капиллярной пропитки и центрифугирования в воде, г.

Показатель смачиваемости (M) (табл. 5.2) является интегральной характеристикой смачиваемости внутриводной поверхности образца породы и рассчитывается по формуле 5.21:

$$M = V_k / V_k^\Sigma = (P_4 - P_3) / (P_5 - P_3) \quad (5.21),$$

Таблица 5.2

Характеристика смачиваемости поверхности породы по показателю смачиваемости M

Показатель смачиваемости, M	Тип смачиваемости
0,0–0,2	Гидрофобная
0,2–0,4	Преимущественно гидрофобная
0,4–0,6	Промежуточная смачиваемость
0,6–0,8	Преимущественно гидрофильная
0,8–1,0	Гидрофильная

**Стандартизированный метод США–USBM.
Комбинированный метод USBM-Амотта
Стандартизированный метод США–USBM**

Метод был разработан Дональдсоном [38; 39]. Сущность метода заключается в сравнении работы, необходимой для того, чтобы одна жидкость вытеснила другую. Работа, необходимая для того, чтобы смачивающий флюид вытеснил несмачивающий, меньше (изменение свободной энергии будет благоприятно), чем работа, необходимая для вытеснения несмачивающего флюида

смачивающим. Уменьшение энергии происходит за счет эффективной самопроизвольной пропитки, как дополнительной полезной силы, способствующей вытеснению несмачивающей жидкости в первом случае.

Если смачивающая жидкость вытесняется несмачивающей, то самопроизвольная пропитка несмачивающей жидкости отсутствует. Следовательно, должна быть произведена бóльшая работа для достижения вытесненной смачивающей жидкости того же объема.

Подготовка пробы. Естественный неэкстрагированный керн цилиндрической формы насыщают рассолом и центрифугируют в нефти на высоких скоростях до достижения неуменьшающейся водонасыщенности.

Проведение эксперимента:

1. Образец насыщают нефтью (присутствует неуменьшающаяся водонасыщенность) и центрифугируют в рассоле при различных скоростях до достижения $P_k = -10 \text{ psi}$ (-70 кПа), т. е. до порога дренирования рассола, способного вытеснить из керна нефть.

2. Керн помещают в нефть и снова центрифугируют, при этом рассол вытесняется нефтью. P_k и средняя насыщенность рассолом на этом этапе измеряется до тех пор, пока значение P_k не достигнет $+10 \text{ psi}$ ($+70 \text{ кПа}$).

Результаты вытеснения нефти водой и воды нефтью наносят на соответствующие кривые. Показатель смачиваемости по методу USBM рассчитывается по формуле (формула 5.22):

$$W = \text{Log}(A_1)/\text{Log}(A_2) \quad (5.22),$$

где A_1 и A_2 – площади под кривыми вытеснения нефти и воды.

Если $W > 0$, то образец гидрофилен, если $W < 0$, гидрофобен. При $W = 0$ образец имеет нейтральную смачиваемость. Чем больше абсолютная величина W , тем выше смачивающие способности жидкости.

Комбинированный метод USBM-Амотта

Sharma и Wunderlich [41] модифицировали USBM метод, который позволяет рассчитывать как показатель Амотта, так и показатель по методу USBM.

Подготовка пробы. Естественный неэкстрагированный керн цилиндрической формы насыщают рассолом.

Проведение эксперимента.

1. Вытеснение рассола нефтью: насыщенный рассолом образец породы помещают в нефть и центрифугируют. При этом достигается неумещающаяся водонасыщенность.

2. Далее этот нефтенасыщенный образец помещают в рассол и измеряют объем спонтанно впитавшейся воды.

3. Вытеснение нефти рассолом: керн помещают в рассол и центрифугируют. Среднюю водонасыщенность образца определяют по количеству вытесненной нефти при каждом увеличивающемся P_k . Таким образом, в конце третьей ступени в образце остается только остаточная нефтенасыщенность.

Полученные данные по трем ступеням опыта используются для расчета площади под кривой внедрения рассола согласно USBM методу. Рассчитывают отношение вытесненной воды (формула 5.23):

$$\delta_w = V_{osp}/V_{ot} \quad \delta_w = \frac{V_{osp}}{V_{ot}} \quad (5.23),$$

где V_{osp} – объем нефти, вытесненной водой при спонтанной пропитке; V_{ot} – общий объем нефти, вытесненной водой как при пропитке, так и при центрифугировании.

4. Образец помещают в нефть и измеряют объем спонтанно впитавшейся нефти.

5. Образец помещают в нефть и центрифугируют до достижения неснижаемой водонасыщенности.

Рассчитывают отношение вытесненной нефти и показателя смачиваемости по USBM методу (формула 5.24):

$$\delta_o = V_{wsp}/V_{wt} \quad (5.24),$$

где V_{wsp} – объем воды, вытесненной нефтью при спонтанной пропитке; V_{wt} – общий объем воды, вытесненной нефтью как при пропитке, так и при центрифугировании. Показатель смачиваемости по комбинированному методу USBM-Амотта рассчитывается по формуле (формула 5.25):

$$W = \log(A_1)/\log(A_2) \quad (5.25),$$

где A_1 и A_2 – площади под кривыми вытеснения нефти и воды.

Комбинированный метод USBM-Амотта позволяет улучшить расчет изменения насыщения при $P_k=0$, а также подсчитываются показатели смачиваемости по Амотту. Также, метод Амотта иногда может указывать на то, что система неравномерно смачивается.

5.5.7. Метод изотермической сушки

Метод изотермической сушки является количественным методом оценки относительной смачиваемости поверхности пор. Метод дает точное определение значений долей поверхности, занятой водой и углеводородами. Данный метод оценки повышает точность прогнозных значений при подсчете извлекаемых запасов, а также позволяет более объективно подходить к выбору метода воздействия на коллектор при разработке. Имея данные о структуре порового пространства породы, возможно также наблюдать адсорбционные явления на уровне отдельных пор и капилляров [20; 26].

Суть метода изотермической сушки состоит в определении объема свободной воды, испарившейся из гидрофобизованного образца, и объема свободной воды, испарившейся из образца после устранения гидрофобизации. Сопоставление этих объемов позволяет определить коэффициент гидрофобизации как долю площади поверхности пор, занятую гидрофобными веществами (формула 5.26) [36]:

$$\theta_H = \frac{W_2 - W_1}{W_2} \quad (5.26),$$

где θ_H – коэффициент гидрофобизации; W_1 – объем свободной воды, испарившейся из гидрофобизованного образца, W_2 – объем свободной воды, испарившейся из гидрофильного образца.

Порядок выполнения. При исследовании методом изотермической сушки образцы зерна насыщаются дистиллированной водой и помещаются в установку, где поддерживается температура

25°C и влажность 33%. Установка снабжена аналитическими весами (рис. 5.7). В процессе испарения воды получают кривые сушки сначала для гидрофобизованных образцов, затем, после экстракции – для гидрофильных образцов (рис. 5.8). Экстрагирование образца проводят в аппарате Сокслета последовательно хлороформом и спиртом. Спирт удаляют с помощью паров кипящей воды. Экстракция проводится до прекращения свечения пробы из экстрактора под ультрафиолетовым светом.

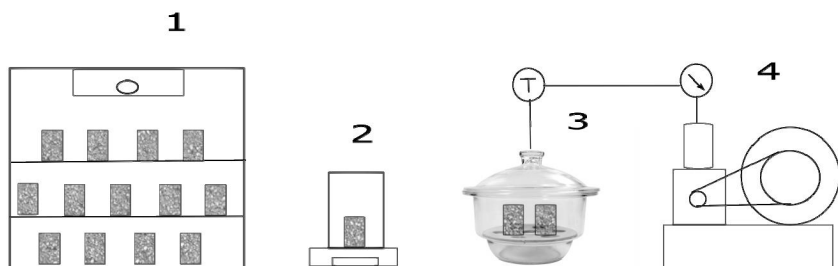


Рис. 5.7. Принципиальная схема для проведения изотермической сушки:

1 – климатическая камера, 2 – аналитические весы, 3 – эксикатор для вакуумирования образцов, 4 – вакуумный насос

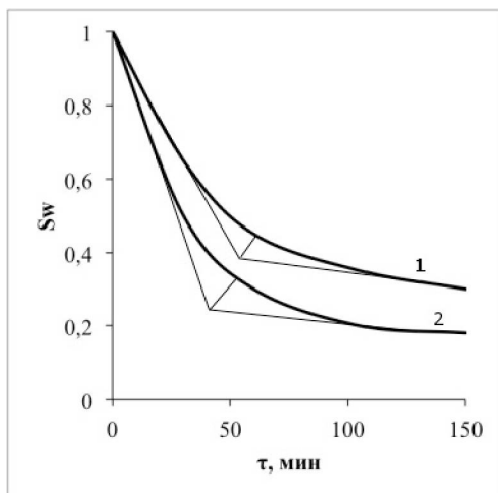


Рис. 5.8. Кривые сушки: гидрофобизированного образца (1) и того же образца после устранения гидрофобизации (2)

5.5.8. Метод капиллярной пропитки

Капиллярная пропитка – процесс самопроизвольного вытеснения жидкости или газа из пористой среды другой несмешивающейся жидкостью под действием капиллярных сил. Данное явление играет существенную роль при вытеснении нефти и газа из неоднородных пористых и трещиновато-пористых коллекторов.

Метод основан на явлении капиллярности и относится к качественным методам определения смачиваемости.

Нефтенасыщенный природный керн, имеющий остаточную водонасыщенность, помещают в рассол (пластовую воду), находящийся в цилиндре с градуировкой, и измеряют объем и скорость вытесненной нефти [3]. Низкие скорости пропитки свидетельствуют о слабой гидрофильности керна. Если вода не впитывается вообще, то керн считается гидрофобным или имеет нейтральную смачиваемость [10; 13]. Далее гидрофобный керн промывается водой до остаточной нефтенасыщенности и помещается в цилиндр, заполненный нефтью. Затем цилиндр переворачивают вверх дном (градуировкой наоборот) и измеряют объем воды, вытесненной нефтью при пропитке нефтью. Если керн впитывает нефть, он гидрофобный. Если не впитывает ни нефть, ни воду, керн характеризуется нейтральной смачиваемостью. Если впитывается и нефть, и вода, то керн имеет смешанную или фракционную смачиваемость.

Данный метод не учитывает тот факт, что скорость пропитки зависит не только от смачиваемости, но и от относительной проницаемости, вязкости, поверхностного натяжения жидкостей, а также от структуры порового пространства и начальной водо- и нефтенасыщенности [9]. Для учета влияния физических свойств породы и жидкостей экспериментальные данные пропитки анализируют, сравнивая поведение образца породы неизвестной смачиваемости с известной смачиваемостью этого же образца. Для этого исследуемый образец породы очищается (прокаливается при высокой температуре), а затем при насыщении соответст-

вующими жидкостями делается преимущественно смачиваемым водой или нефтью.

5.5.9. Метод полупроницаемой мембраны

Метод полупроницаемой мембраны основан на отжатию свободной воды предварительно насыщенных пород силами капиллярного давления. Часть воды, сохранившаяся в порах образца после создания предельного давления, соответствует содержанию остаточной воды для данной породы. Основным недостатком метода – длительность проведения опыта для снятия капиллярной кривой (более 20 дней), отсутствие и невозможность термостатирования прибора.

В методе полупроницаемой мембраны определяют соотношения капиллярного давления и насыщенности. Данный метод применяется для оценки содержания остаточной воды, а также для определения соотношения поровых каналов различного диаметра. Опыты проводятся на приборе – капилляриметре.

При создании небольшого давления (150–200 Па) жидкость вытесняется сначала из широких капиллярных пор размером более 100 мкм, а затем по мере повышения давления до 15 кПа и более вода вытесняется из мелких поровых каналов, минимальный размер которых равен 1 мкм. При каждом новом увеличении давления образец выдерживают около 24 часов до достижения статического равновесия, после чего вычисляют объем вытесненной воды. Вода, сохранившаяся в породе, соответствует остаточной водонасыщенности.

При вытеснении жидкости из поры цилиндрической формы радиуса r должно быть преодолено капиллярное давление P_k . Вычисление эквивалентных радиусов пор проводят по формуле Лапласа (формула 5.27):

$$R_{\text{эkv}} = 2\sigma \cos\theta / P_k \quad (5.27),$$

где σ – поверхностное натяжение воды; θ – краевой угол смачивания, условно принятый для воды 0° ; P_k – капиллярное давление.

Полученная кривая капиллярного давления характеризует структуру порового пространства. При простом геометрическом строении порового пространства пород порометрические кривые имеют один четкий максимум, наблюдается общее увеличение проницаемости с возрастанием количества крупных фильтрующих пор [20].

5.5.10. Метод ядерного магнитного резонанса

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основан на резонансном поглощении электромагнитной энергии в веществах, обусловленном магнетизмом ядер. Эффект поглощения наблюдается в сильном магнитном поле, на которое накладывается более слабое поле области радиочастот. Источником энергии в ЯМР служит генератор радиочастот 10–60 МГц (длина волны 30–50 м). Образец в кристаллическом или порошкообразном состоянии помещается между полюсами магнита. Регистрация спектра производится либо визуально на экране осциллографа, либо с помощью самописца. В ЯМР-спектроскопии важны следующие характеристики ядер: спин, наличие магнитного и квадрупольного моментов; величина магнитного момента; естественное содержание изотопа. Интенсивные спектры ЯМР дают ядра: ^1H , ^1F , ^1P со спином $1-1/2$, (спектр в этих случаях состоит из одной линии), ^2H , ^9Be , ^1B , ^2Na со спином $1-3/2$ и ^7Al с $1-5/2$. Для наблюдения эффекта необходимо, чтобы исследуемые ядра содержались в значительном количестве (т. е. являлись основным компонентом) и желательно в значительном объеме ($\sim 0,5\text{ см}^3$). Существуют две методики ЯМР-спектроскопии: 1) ЯМР высокого разрешения, применяющийся для исследования жидкостей и являющийся стандартным способом определения строения органических молекул; 2) ЯМР широких линий для изучения твердых тел, используемый в геологических исследованиях. Из спектров ЯМР в твердых телах можно получить информацию по структуре, например, о расстояниях между ближайшими ядрами, об ориентации соединяющего их направления, о наличии неэквивалентных ориентаций и неэквивалентных положений этих ядер, о характере упорядочения их в структуре, а

при наличии квадрупольного момента у ядра – также об одной из важнейших характеристик кристаллического поля – его градиенте. Большую часть этих сведений получают в результате длительной обработки наблюдаемых спектров, как правило, с применением компьютеров.

Смачиваемость и ЯМР поверхностная релаксация зависят друг от друга. Смачиваемость контролирует расположение жидкости в пористых средах, а ЯМР поверхностная релаксация показывает, что жидкость в контакте с поверхностью минерала имеет время релаксации короче по сравнению с ее объемными значениями. Наблюдается хорошая согласованность в индексах смачивания, определяемых по методу ЯМР и методу Амотта–Гарвея, что дает основание использовать метод ЯМР с большой уверенностью с истинности результата [32; 40; 42].

5.5.11. Метод определения адсорбции из водных растворов красителей метиленовой сини (метиленовой голубой)

Адсорбция метиленового голубого позволяет оценивать гидрофильность поверхности породы, основываясь на предположении, что этот краситель адсорбируется породой, причем только участками, смоченными водой. В этом случае из кернов параллельно напластованию вытачиваются по два небольших образца. Оба они насыщаются пластовой водой, но второй – после экстракции хлороформом и метанолом.

Интенсивность адсорбции красителя на поверхности образцов определяется прокачкой через них раствора красителя. Определяется отношение интенсивности красителя на исходном и экстрагированном образцах. На экстрагированном образце адсорбируется большее количество красителя, в то время, как на гидрофобных образцах – незначительное. Пленка нефти, покрывающая отдельные участки порового пространства образцов, изолирует раствор красителя от твердой фазы кернов [22]. Недостатком данного метода является высокая адсорбция метиленового голубого на поверхности порового пространства.

5.5.12. Определение смачиваемости с помощью растровой электронной микроскопии

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) – это метод изучения строения образца, основанный на взаимодействии электронного пучка с веществом, предназначенный для получения изображения поверхности образца с высоким пространственным разрешением, а также получения данных о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоев (рис. 5.9). Метод РЭМ дает возможность напрямую (*in situ*) визуально наблюдать распределение флюидов в поровом пространстве образца и рассчитывать количественные параметры с помощью специального программного обеспечения. РЭМ позволяет непосредственно изучать монолитные образцы пород с произвольной геометрией поверхности, не подвергая их специальной и трудоемкой подготовке. Основные преимущества РЭМ: неразрушающая методика, относительная простота в подготовке образцов для анализа, экспрессность, а также широкий спектр анализируемых твердых тел. РЭМ незаменим при исследовании микростроения пород, т.к. позволяет непосредственно наблюдать поверхность массивных образцов и получать информацию не только о взаимном расположении минералов, но и о структуре порового пространства.



Рис. 5.9. Структура порового пространства и микростроение каолинита (РЭМ-изображение)

Принцип работы РЭМ заключается в том, что тонкий электронный пучок направляется на анализируемый образец. В результате взаимодействия между электронным зондом и образцом возникают низкоэнергетические вторичные электроны, которые отбираются детектором вторичных электронов. Каждый акт столкновения сопровождается появлением электрического сигнала на выходе детектора. Интенсивность электрического сигнала зависит как от природы образца (в меньшей степени), так и от топографии (в большей степени) образца в области взаимодействия. Таким образом, сканируя электронным пучком поверхность объекта, возможно получить карту рельефа проанализированной зоны. Изображение регистрируется исключительно в цифровой форме. Электронная пушка и электронная колонна формируют остросфокусированный электронный зонд средних энергий (10–50 кэВ) на поверхности образца. Прибор обязательно должен быть оснащен вакуумной системой (в современных моделях микроскопов высокий вакуум желателен, но не обязателен). Также в каждом РЭМ есть предметный столик, позволяющий перемещать образец минимум в трех направлениях. При взаимодействии зонда с объектом возникают несколько видов излучений, каждое из которых может быть преобразовано в электрический сигнал. В зависимости от механизма регистрации сигнала различают несколько режимов работы сканирующего электронного микроскопа: режим вторичных электронов, режим отражённых электронов, режим катодolumинесценции и др.

Подготовка объектов. Если образцы непроводящие, то на них напыляется тонкий проводящий слой. Это может быть любое проводящее вещество, однако, чаще всего используют углерод и золото. Первый, как правило, имеет малый размер напыляемых частиц, и, как следствие, позволяет получать микрофотографии с большим увеличением без собственной визуализации. РЭМ-анализ способом катодolumинесценции, предложенный В.А. Кузьминым в 1987 г., дает наиболее полное и объективное представление о структуре емкостного пространства. Суть методики заключается в исследовании аншлифа образца породы, поровое

пространство которого предварительно насыщается люминесцирующим под электронным пучком органическим люминофором.

Получаемые РЭМ-изображения представляют собой практически бинарные изображения, на которых светлые участки соответствуют порам, заполненным люминесцирующим полимером, а темные – частицами (рис. 5.10) [26].

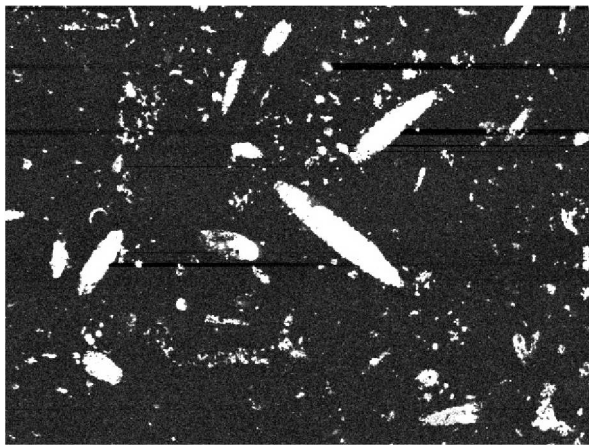


Рис. 5.10. РЭМ-изображение (катодолуминесценция в электронном микроскопе, белое – поры)

Изучение поверхностных свойств горных пород методом РЭМ дает возможность напрямую исследовать распределение флюидов в поровом пространстве, сопоставить степень заполнения флюидом группы пор определенного размера, проследить закономерность данного распределения и, в конечном счете, оценить степень гидрофильности и гидрофобности поверхности поровых объемов [36].

Тем не менее, данные, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, не могут быть экстраполированы на всю залежь в целом, т.к. смачиваемость зависит от температуры, давления, уровня pH и состава жидкости [34].

5.5.13. Сравнение метода Амотта (Амотта–Гарвея) и ОСТ 39-180-85

Метод Амотта [15] (также его модификация Амотта–Гарвея [31; 33] и метод отраслевого стандарта ОСТ 39–180–85 [18; 21; 22] относятся к количественным динамическим методам определения смачиваемости. Методы сочетают в себе пропитку и форсированное вытеснение центрифугированием для измерения смачиваемости зерна и базируются на том принципе, что смачивающий флюид будет впитываться в зерн, как правило, спонтанно, вытесняя несмачивающий. В результате эксперимента рассчитывают показатели смачиваемости (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Показатели смачиваемости методов Амотта (Амотта–Гарвея) и ОСТ 39–180–85

Параметр	Гидрофильный	Нейтральный	Гидрофобный
Показатель смачиваемости по Амотту	$\delta_{\text{вода}} \geq 0$ $\delta_{\text{нефть}} = 0$	$\delta_{\text{вода}} = 0$ $\delta_{\text{нефть}} = 0$	$\delta_{\text{вода}} = 0$ $\delta_{\text{нефть}} \geq 0$
Показатель смачиваемости Амотта–Гарвея	$0,3 \leq I_{\text{АН}} \leq 1,0$	$-0,3 \leq I_{\text{АН}} \leq 0,3$	$-1,0 \leq I_{\text{АН}} \leq -0,3$
Показатель смачиваемости по отраслевому стандарту ОСТ 39-180-85	$0,6 \leq M \leq 1,0$	$0,4 \leq M \leq 0,6$	$0 \leq M \leq 0,4$

Между этими методами существуют отличия в подготовке образца к исследованию. В методе Амотта (Амотта–Гарвея) используют образец с природной нефтенасыщенностью. Данный образец центрифугируют в рассоле для достижения остаточной неуменьшающейся нефтенасыщенности. Далее образец исследуют согласно методике. В методе отраслевого стандарта ОСТ 39-180-85 перед проведением эксперимента образец необходимо экстрагировать в спирто-бензольной смеси (соотношение компонентов 1:3) или четыреххлористым углеродом до полного удаления углеводородов. При высокой пластовой (связанной) воде образцы водостойких пород промывают дистиллированной водой в аппарате Сокслета. Проэкстрагированный образец высушивают

до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 102°–105°С и производят определение абсолютной газопроницаемости. После подготовки образца проводят испытание согласно методике. Поскольку смачиваемость зависит от вида насыщающего флюида [15], то данным методом определяют тип смачиваемости по рабочему агенту (керосин, нефть, модель нефти, пластовая вода, дистиллированная вода, модель воды). При использовании метода отраслевого стандарта ОСТ 39–180–85 не сохраняется естественная смачиваемость образца. Также следует с осторожностью использовать дистиллированную воду в качестве рабочего агента для пропитки и центрифугирования. Если в образце породы присутствуют глинистые минералы, особенно чувствительные к воде, то при контакте с водой происходит нарушение структуры порового пространства (набухание, смещение структуры кристаллической решетки). ОСТ 39–180–85 хотя и имеет количественную оценку, но в целом способен указать лишь на предпочтение породы смачиваться тем или иным флюидом.

5.6. Взаимосвязь между различными показателями смачиваемости

Значительное количество разработанных методов определения смачиваемости указывает на нерешенность к настоящему времени задачи надежной оценки смачивания [1]. Описанные методы базируются на различных физических предпосылках и характеризуют отдельные (часто локальные) аспекты смачивания. Исторически базовым параметром смачивания считается локальный угол смачивания (θ).

В измерениях угла касания задействованы капельные жидкости (обычно вода), вступающие в контакт с твердой поверхностью (пластиной кристалла минерала либо поверхностью породы), которые окружаются другой жидкостью (обычно нефтью). Жидкостям позволяется прийти в равновесие, после чего запирается угол касания между каплей жидкости и твердой поверхно-

стью. Величина угла касания прямо указывает на смачиваемость породы (Anderson, 1986). В таблице 5.4 приведены диапазоны угла касания и соответствующие состояния смачивания.

Таблица 5.4

**Зависимость между смачиваемостью и общими измерениями
(Anderson, 1968) [28]**

	Гидрофильная	Нейтральная	Олеофильная
Угол контакта (минимум)	0°	60° – 75°	105° – 120°
Угол контакта (максимум)	60° – 75°	105° – 120°	180°
Показатель смачиваемости USBM	~ 1	~ 0	~ -1
Отклонение показателя смачиваемости (Amott) по воде	>0	0	0
Отклонение показателя смачиваемости (Amott) по нефти	0	0	0
Показателя смачиваемости (Amott – Harvey)	$0,3 \leq I_w \leq 1,0$	$-0,3 < I_w < 0,3$	$-1,0 \leq I_w \leq -0,3$

5.7. Взаимосвязь между стандартными показателями смачиваемости США

Наиболее широко используемые эмпирические измерения смачиваемости для керна: методом Амотта (Amott, 1959; Boneau and Clampitt, 1977), стандартизированным методом США-USBM и комбинированными методами USBM-Амотта (Шарма и Дональдсон и др., 1969) Вундерлих, 1985, 1987) – основаны на исследованиях смещения.

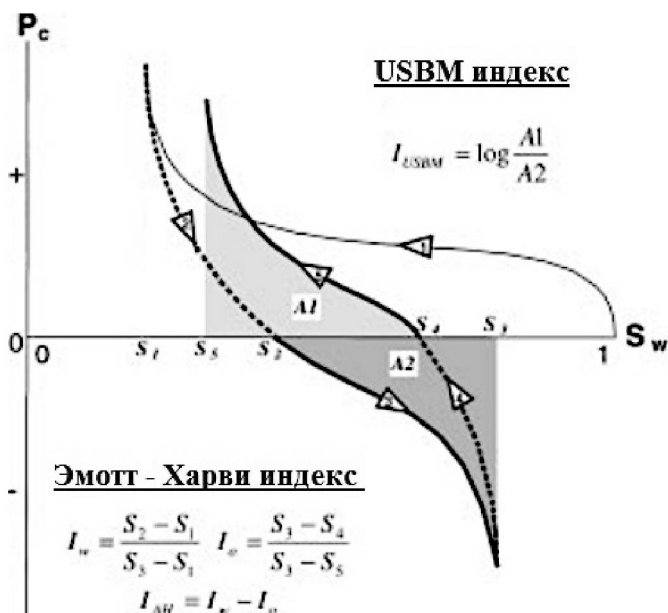


Рис. 5.11. Схематическое определение Amott индекса для воды (I_w) и нефти (I_o), индекс Амтт-Харви (I_{AH}), и Соединенные Штаты Бюро шахт (USBM) индекс (I_{USBM}) с точки зрения водонасыщенности в определенных капиллярных давлениях. Последовательность и направление смещений указывают пронумерованными стрелками. Сплошные линии показывают дренаж или насильственные перемещения; пунктирные линии показывают спонтанные события

5.7.1. Индекс Амтта

Оригинальный тест, предложенный Amott (1959) сравнивает количество жидкости, которая впитывается спонтанно в течение 20 часов с количеством той же жидкости, которая может перемещаться в результате центрифунгирования или вязкого вытеснения (как предложено Cuicс, 1975). На рисунке 5.11 ($S_2 - S_1$) представляет собой изменение насыщенности воды из-за спонтанного впитывания, в то время как полное изменение водонасыщенности из-за спонтанного впитывания и принудительного движения во-

ды представлено величиной $(S_3 - S_1)$. Индекс Амотта для воды $I_W = (S_2 - S_1)/(S_3 - S_1)$. Это некоторая дробная величина, изменяющаяся от 0 (нет спонтанного пропитывания) и до 1 (сильная смачиваемость водой: нет дополнительного извлечения принудительным движением воды). Точно также спонтанную пропитку нефтью можно сравнить с принудительным вытеснением воды нефтью, чтобы определить индекс нефти Амотта по нефти, (рис. 5.11). Два показателя, I_W и I_o , участвуют в определении индекса Амотта–Гарвея ($I_{АН}$). $I_{АН} = I_w - I_o$ (Boneau and Clampitt, 1977). $I_{АН}$ колеблется от -1 (сильная смачиваемость нефтью) и до $+1$ (сильная смачиваемость водой).

Многие практические детали эксперимента могут иметь большое влияние на значения индексов Амотта для воды и нефти. Это продолжительность спонтанного поглощения, капиллярное давление, установленное после первичного дренажа, количество и распределение начальной водонасыщенности (S_{wi}), прилипание капель вытесняемой фазы к внешней поверхности зерна, и т.д. Хотя любой из этих факторов может производить только небольшое изменение в числах Амотта, однако взятые вместе, они могут вызывать значительные искажения. Результаты отдельного опыта могут показать стойкие тенденции, потому что все керны испытывались одинаково. Но сравнение результатов разных опытов может показать значительные расхождения, которые связаны с различиями в экспериментальных методиках. Точность измерений насыщения фаз также может варьироваться. Эксперименты, проводимые в различных лабораториях, включают встряхивание при заводнении, чистку зерна и др. Идеальный экспериментальный метод до сих пор не разработан.

5.7.2. Индекс USBM

Индекс смачиваемости USBM (I_{USBM}) был введен Дональдсоном и др. (1969). Как показано на рисунке 5.11, при вынужденном движении нефти (насыщение водой уменьшается) и при вынужденном движении воды (увеличение водонасыщенности) кривые дренажа капиллярного давления измеряются методом центрифугирования. Логарифм отношения площадей под этими кривыми дает индекс смачивания USBM (I_{USBM}). $I_{\text{USBM}} = \log_{10}(A_1/A_2)$. Gatensby и Marsden (1957) было обнаружено, что площадь под кривой капиллярного давления является характеристикой работы процесса вытеснения. В экспериментах Дональдсона и др. вышеописанные условия не соблюдались: при определении средних насыщенных, установленных в керне путем центрифугирования, не учитывалось аномальное насыщение на входе для соответствующего значения P_c . Другие исследователи обычно использовали исправленные значения насыщенности.

Как значение индекса Амотта–Гарвея, так и масштаб индекса USBM положительные для более смачиваемых водой образцов и отрицательные для более смачиваемых нефтью. В принципе, эти значения не могут быть в диапазоне от +1 (сильная смачиваемость водой) до –1 (сильная смачиваемость нефтью). Тем не менее, для практических целей, диапазон $-1 < I_{\text{USBM}} < +1$ широко используется. Аналогия со шкалой Амотта–Гарвея, в сочетании со скоростью и удобством метода, привели к широкому использованию метода USBM.

Хотя эти два индекса используются почти как синонимы в нефтяной промышленности в качестве индикаторов смачивания породы, есть очевидные различия. Индекс Амотта–Гарвея, по определению, должен быть в диапазоне –1 и +1. Более важно сопоставление индексов для широкого спектра слабо увлажненных и промежуточных условий смачивания. Индекс Амотта–Гарвея отражает спонтанное впитывание, а индекс USBM отражает кривые капиллярного давления.

5.7.3. Комбинированные измерения индексов USBM-Амотта

Шарма и Вундерлих (1985, 1987) предложили комбинированный тест USBM-Амотта, который измеряет оба индекса в одном эксперименте. Этот метод имеет важное преимущество, так как он оценивает оба индекса смачиваемости с использованием одинаковой последовательности и на том же образце в керне. Последовательность эксперимента начинается с анализа керна полностью насыщенного водой ($S_w = 1$ и $P_c = 0$ на рис. 5.11). Первая фильтрация – это дренаж нефти, который заставляет воду вытесняться из керна до начальной водонасыщенности (S_{wi}), (показано сплошной линией 1 на рисунке 5.11). В этот момент эксперимент может быть продолжен или приостановлен на некоторое время, в течение которого компоненты нефти взаимодействуют с поверхностью пор, изменяя их смачиваемость. Это рассматривается как процесс «старения». Процесс сопровождается спонтанной пропиткой водой или солевым раствором, обозначенной пунктирной линией 2 на рисунке 5.11. Капиллярное давление, как правило, не измеряется во время спонтанных процессов. Насыщение воды в керне меняется, пока P_c не упадет до нуля. В этот момент начинается принудительное вытеснение нефти водой, обычно путем центрифугирования, хотя также используется вязкое смещение. Этот этап (сплошная линия 3 на рисунке 5.11) иногда называют принудительным вытеснением, поскольку насыщение водой увеличивается, хотя на самом деле идет процесс дренажа. Спонтанное пропитывание нефтью и принудительное вытеснение воды нефтью завершают цикл вытеснения. Из полученных экспериментальных данных могут быть рассчитаны индексы смачивания: индекс Амотта–Гарвея, индекс USBM, I_w, I_o .

В случаях, когда имеются данные для обоих индексов (Амотта–Гарвея и USBM), сравнение их значений показывает значительный разброс (Бакли, 1996). Наблюдается только качественное соответствие между ними. На рисунках 5.12 (а) и 5.12 (б) построена связь между значениями индекса Амотта–Гарвея и индекса USBM на основе экспериментальных данных из нескольких

литературных источников. На рисунке 5.12 (а) некоторые точки из разброса, вероятно, могут быть связаны с реальными различиями между образцами, так как для определения были использованы различные образцы. Рисунок 5.12 (б) показывает измерения, сделанные при комбинированном тесте USBM-Амотта. Это были эксперименты с обоими показателями, измеренными на одной и той же части зерна. Совпадения между показателями хорошие в пределах одного набора данных, но есть заметные отличия при переходе от одного набора данных к другому. Некоторые расхождения могут быть связаны с реальными различиями между различными наборами зернов. Кроме того, в то время как существует общее согласие для условий испытаний Amott и USBM-тестов, некоторые изменения были введены другими авторами (например, Суисс, 1975; Лонжерон др., 1994), и их методики могут значительно отличаться в разных опытах.

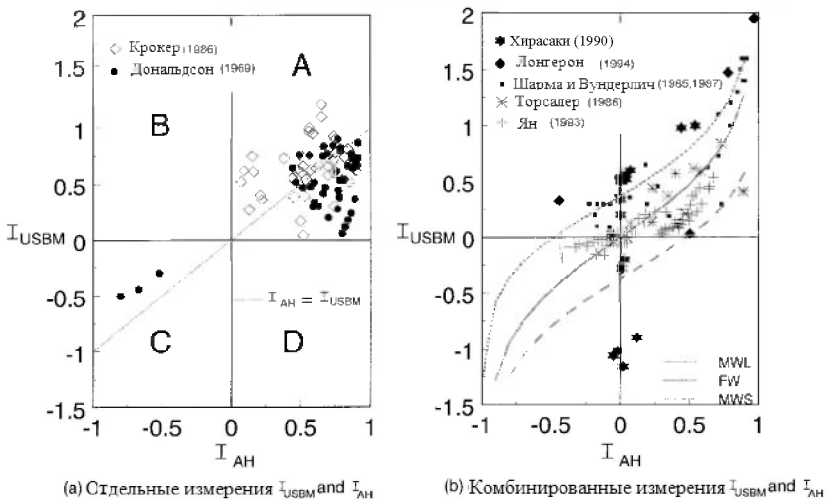


Рис. 5.12. Сравнение I_{AH} и USBM индексов, измеряемых в (а) отдельных экспериментах с одинаковыми зернами или (б) в комбинированной последовательности измерений на одном зерне (данные из различных литературных источников)

На рисунке 5.12 (а) четыре сектора: А ($I_{\text{USBM}} > 0, I_{\text{АН}} > 0$), В ($I_{\text{USBM}} > 0, I_{\text{АН}} < 0$), С ($I_{\text{USBM}} < 0, I_{\text{АН}} < 0$) и D ($I_{\text{USBM}} < 0, I_{\text{АН}} > 0$). На рисунке 5.12 (а) наибольшее количество значений попадают в сектор А, на рисунке 5.12(б) во всем диапазоне от $I_{\text{АН}} = -1$ к $I_{\text{АН}} = +1$ видна тенденция – наибольшее количество значений индексов лежат выше линии $I_{\text{USBM}} = I_{\text{АН}}$; сектор С – почти пустой квадрат, а сектора В и D – пустые.

5.8. Зависимости между коэффициентом гидрофобизации и стандартным показателем смачиваемости (ОСТ 39-180-85) [14]

Сравнительный анализ показателей смачивания проводился на примере пород-коллекторов Тэдинского месторождения и терригенных пород Самотлорского месторождения (пласт АВ₄₋₅).

Из керна большого размера карбонатных пород Тэдинского месторождения и терригенных пород Самотлорского месторождения (пласт АВ₄₋₅) были выпилены цилиндры меньшего размера в непосредственной близости друг от друга (параллельные образцы). Одна часть образцов исследовалась по ОСТ 39-180-85, другая часть исследовалась методом изотермической сушки.

Метод определения смачиваемости пород, согласно ОСТ 39-180-85, предусматривает определение параметра, выражающего интегральную характеристику смачиваемости пород по данным капиллярного впитывания в образец воды и керосина, при атмосферных условиях и в поле центробежных сил при центрифугировании.

Количественно смачиваемость характеризуется показателями, которые выражаются через соответствующий вес на разных стадиях опыта. Определяется объем самопроизвольно вытесненной керосином воды, общий объем вытесненной керосином воды, объем самопроизвольно вытесненного водой керосина, общий объем вытесненного водой керосина. Отношение объема самопроизвольно вытесненного водой керосина (V_K) к общему объему вытесненного водой керосина ($\sum V_K$) определяет показатель M .

По показателю M принята следующая градация типов смачиваемости (табл. 5.5):

Таблица 5.5

Типы смачиваемости по ОСТ 39-180-85

Показатель M ОСТ 39–180–85	Тип смачиваемости
$M = 0 - 0,2$	Гидрофобный
$M = 0,2 - 0,4$	преимущественно гидрофобный
$M = 0,4 - 0,6$	Промежуточный
$M = 0,6 - 0,8$	преимущественно гидрофильный
$M = 0,8 - 1,0$	Гидрофильный

При исследовании методом изотермической сушки образцы зерна насыщаются дистиллированной водой и помещаются в установку, представляющую собой термостат, в котором поддерживается температура 25°C и влажность 33%, снабженный аналитическими весами [17]. В процессе испарения воды получают кривые сушки сначала для гидрофобизованных образцов, затем, после экстракции, получают кривые сушки для гидрофильных образцов.

Первая группа образцов (1, 2, 3, 4, 5, 6) исследовалась согласно ОСТ 39–180–85 (показатель M); вторая группа образцов (1', 2', 3', 4', 5', 6') – методом изотермической сушки (коэффициент гидрофобизации, Θ_n).

Таблица 5.6

Показатель M и коэффициент гидрофобизации Θ_n карбонатных образцов Тэдинского месторождения

№ образца	M , доли единиц	№ образца	Θ_n , доли единиц площади поверхности
1	0.27	1'	0.728
2	0.18	2'	0.610
3	0.1	3'	0.767
4	0.14	4'	0.759
5	0.47	5'	0.738
6	0.36	6'	0.568

В таблице 5.5 приведены данные по определению показателя M и коэффициента гидрофобизации Θ_n карбонатных пород Тэдинского месторождения. Как видно из таблицы 5.5, показатель M изменяется от 0,1 до 0,47. Это характеризует образцы как гидрофобные и преимущественно гидрофобные.

Коэффициент гидрофобизации изменяется от 0,568 до 0,767. Из этого следует, что доля площади поверхности пор, занятая адсорбированными углеводородами, составляет больше 50%, то есть, данные образцы также можно отнести к преимущественно гидрофобным.

Коэффициент гидрофобизации, полученный для второй группы образцов, увеличивается при уменьшении суммарного процентного содержания пор с размером 21,6 мкм – 7,68 мкм. Такая же зависимость прослеживается для пор с размером 0,504 мкм – 0,06 мкм. Для пор с размером 4,32 мкм и 2,16 мкм наблюдается обратная зависимость – чем больше процентное содержание пор такого размера, тем больше коэффициент гидрофобизации.

Таким образом, установлено, что показатели смачиваемости связаны с особенностями поровой структуры и коррелируются с диапазоном пор определенного размера.

В таблице 5.7 приведены данные по определению показателя M и коэффициента гидрофобизации, Θ_n , терригенных пород Самотлорского месторождения. Капилляриметрия для этих образцов не проводилась.

Из таблицы 5.7 следует, что показатель M для терригенных пород изменяется от 0,403 до 0,996, то есть смачиваемость этих образцов характеризуется как промежуточная и гидрофильная.

Коэффициент гидрофобизации терригенных образцов изменяется от 0,138 до 0,207, то есть данные образцы можно охарактеризовать как преимущественно гидрофильные.

На рисунке 5.13 показана зависимость коэффициента гидрофобизации от показателя M для карбонатных пород Тэдинского месторождения. Как следует из рисунка, большему значению показателя M соответствует меньшее значение коэффициента гидрофобизации. Увеличение показателя M указывает на гидрофи-

лизацию пород, а уменьшение коэффициента гидрофобизации также указывает на гидрофилизацию породы.

Таблица 5.7

**Показатель M и коэффициент гидрофобизации Θ_n
терригенных образцов Самотлорского месторождения**

№ образца	M , доли единиц	№ образца	Θ_n , доли единиц площади поверхности
1	0.467	1'	0.200
2	0.469	2'	0.140
3	0.403	3'	0.174
4	0.522	4'	0.142
5	0.503	5'	0.138
6	0.526	6'	0.164
7	0.525	7'	0.195
8	0.524	8'	0.207
9	0.924	9'	0.165
10	0.996	10'	0.144

На рисунке 5.14 показана зависимость коэффициента гидрофобизации от показателя M для терригенных пород Самотлорского месторождения. Таким образом, результаты экспериментов указывают на определенную взаимосвязь между показателями смачивания, основанными на различных физических принципах определения.

Оба испытанных метода характеризуют смачиваемость породы водой и углеводородами. Показатель M указывает на предпочтение породы смачиваться водой и керосином. Коэффициент гидрофобизации определяет долю площади поверхности пор, занятую гидрофобными веществами, то есть определяет относительную смоченность поверхности пор водой и углеводородами.

Несмотря на то, что рассмотренные методы совершенно разные, и по показателю смачиваемости M , и по коэффициенту гидрофобизации исследованные образцы зерна квалифицируются одинаково: карбонатные образцы зерна Тэдинского месторождения преимущественно гидрофобны, а терригенные образцы зерна Самотлорского месторождения преимущественно гидрофильны.

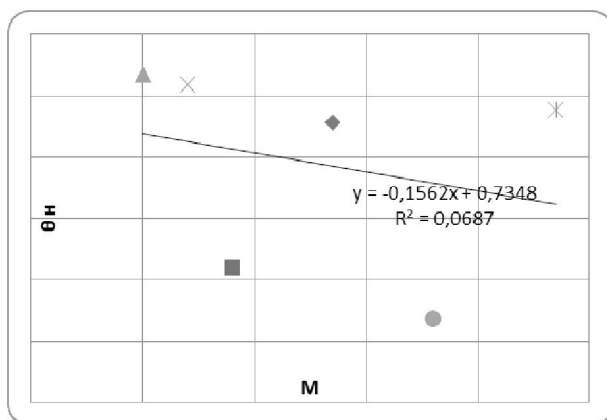


Рис. 5.13. Зависимость коэффициента гидрофобизации Θ_n и показателя M для карбонатных образцов Тэдинского месторождения

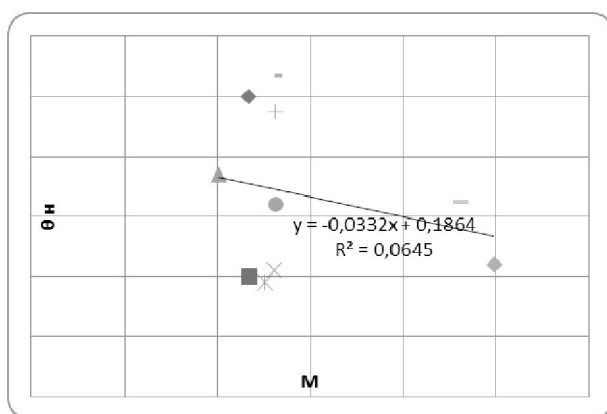


Рис. 5.14. Зависимость коэффициента гидрофобизации Θ_n и показателя M для терригенных образцов Самотлорского месторождения

Согласно определенному в ходе опыта показателю M образцы Тэдинского месторождения разделились на гидрофобные, преимущественно гидрофобные и с промежуточной смачиваемостью.

Сопоставление показателя M и коэффициента гидрофобизации Θ_n показывает значительный разброс точек. Такой разброс

можно объяснить реальным различием между параллельными образцами керна и различием в методах определения смачиваемости.

Список литературы, использованной в Главе 5

1. Аширов К.Б., Цивинская Л.В., Федосова О.И. О преобладающе гидрофобном характере коллекторов нефтяных залежей // Нефтяное хозяйство. №7 1982. С. 26–30.

2. Бабалян Г.А. О механизме адсорбции ПАВ при разработке нефтяных месторождений водными растворами синтетических ПАВ // Теория и практика применения новых методов увеличения нефтеотдачи: Тр. / БашНИПИнефть. Уфа, Вып. 56. С. 3–14.

3. Бабалян Г.А., Комаров В.Л., Морозов Р.Б. О формах связанной воды в нефтяном коллекторе // Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности. М.: Гостоптехиздат. 1963, с. 187–194.

4. Багринцева К.И., Преображенская Т.С. Неоднородность поверхностных свойств карбонатных пород коллекторов и методика их оценки // Труды ВНИГНИ. 1978, вып. 207. С. 125–147.

5. Багринцева К.И. Трещиноватость осадочных пород. – М.: Недра, 1982, – 256 с.

6. Березин В.М. Адсорбция асфальтенов продуктивными породами нефтяных месторождений // НТЖ Нефтепромысловое дело. 1979. № 5. С. 25–27.

7. Вещества поверхностно-активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли: ГОСТ Р 50097–92. Введ. 1993–07–01. – М.: Издательство стандартов, 1993. 48 с.

8. Волкова З.В. Смачиваемость твердых тел как характеристика молекулярной природы их поверхности и новый метод ее измерения // Физическая химия, т. XIII, вып. 2, 1939. С. 225–238.

9. Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и газового пласта: учебник для вузов. М.: ООО ТИД «Альянс», 2005. 311 с.

10. Гудок Н.С., Богданович Н.Н., Мартынов В.С. Определение физических свойств нефтеводосодержащих пород. М.: Недра – Бизнес-центр, 2007. 592 с.

11. Дерягин Б.В. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972. 209 с.

12. Кузьмин В.А. Методика изучения пустотного пространства пород в РЭМ // Коллекторы газа на больших глубинах: тез. докл. шестой всесоюзной конф. – М.: МИНГ, 1987. 196 с.

13. Кусаков М.М., Мекеницкая Л.И. Исследования состояния связанной воды на моделях газовых и нефтяных коллекторов //Тр. МИНХ и ГП. Д.: Гостоптехиздат, 1959, Вып. 25. С. 302–314.

14. Мархасин И.Л., Гусманова Г.М. Определение адсорбции асфальтенов нефти на твердой поверхности // Труды Союздорнии, Вып. 80. 1975. С. 42–46.

15. Михайлов Н.Н., Сечина Л.С., Гурбатова И.П. Показатели смачиваемости в пористой среде и зависимость между ними // М.: Электронный научный журнал «Георесурсы, геознергетика, геополитика» Институт проблем нефти и газа РАН, 2011 г., выпуск 1(3) [<http://oilgasjournal.ru>].

16. Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С. Физико-химические аспекты смачиваемости и гидрофобизации // Технологии добычи и использования углеводородов, 2014, № 3(2). С. 1–4.

17. Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С. Геологические факторы смачиваемости пород-коллекторов нефти и газа Neftegaz.RU, деловой журнал, 2016, № 3. С. 80–90.

18. Орлов Л.И. Некоторые результаты изучения распределения воды в нефтенасыщенных песчаниках. // Нефтепромысловое дело, 1963. № 11. С. 9–11.

19. ГОСТ 39 180–85 Нефть. Метод определения смачиваемости углеводородосодержащих пород (Отраслевой стандарт).

20. Результаты электронно-микроскопических исследований влияния микроструктурных факторов порового пространства коллектора на характер насыщения нефтью / Кузьмин В.А., Михайлов Н.Н., Скибицкая Н.А., Гурбатова И.П., Моторова К.А. // Геология нефти и газа. 2015, № 3. С. 34–44.

21. Справочник по литологии / под ред. Н.Б. Вассоевича, В.Л. Либровича, Н.В. Логвиненко, В.И. Марченко. М.: Недра, 1983. 509 с.

22. Тульбович Б.И. Методы изучения пород–коллекторов нефти и газа. М.: Недра, 1979. 199 с.

23. Тульбович Б.И. Коллекторские свойства и химия поверхности продуктивных пород – Пермь: Кн. изд-во, 1975. 196 с.

24. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.

25. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания // Соросовский образовательный журнал, 1999, №7. С. 98–102
26. Факторы, влияющие на микроструктурную смачиваемость пород-коллекторов нефтяных и газовых месторождений / Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С., Гурбатова И.П. // Материалы III Международного симпозиума «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов», М.: ОАО ВНИИнефть, 2011, 83 с.
27. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
28. Anderson W.G. Wettability Literature Survey, Part 2: Wettability Measurement // J. Petrol. Technol. 1986. P. 1246–1262
29. Du Noüy, Pierre Lecomte. An Interfacial Tensiometer for Universal Use // The journal of general physiology. 1925. 7 (5).
30. Butt Hans-Jürgen, Graf Karlheinz, Kappl Michael. Physics and chemistry of interfaces // Weinheim, Germany : Wiley-VCH–2013. 495 p.
31. Boneau D.F. and Clampitt R.L. A surfactant system for the oil wet sandstone of the North Burbank unit // JPT, 1977, vol. 5. P. 501–506
32. Chen J., Hirasaki G. J., Flaum M. NMR wettability indices: effect of OBM on wettability and NMR responses // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2006, vol. 52, no. 1–4. P. 161–171
33. Cuiec L.E. Determination of the Wettability of a Sample of Reservoir Rock: Rev/Inst. Franc. Du Petrole, 705–28. English translation available from John Crerar Library, translation no. 81–13920–81, 1978, №5. 33 p.
34. Mansour A. Al-Shafei (Saudi Aramco) | Taha M. Okasha (Saudi Aramco) Wettability Studies at the Pore Level of Saudi Aramco Reservoirs, 2009.
35. N.N. Mikhailov, O.M. Ermilov, L.S. Sechina Adsorbed oil of gas condensate fields. – Russian Geology and Geophysics 57 (2016) P. 945–953.
36. N. N. Mikhailov, V. A. Kuz'min, K. A. Motorova, and L.S. Sechina The Effect of the Pore Space Microstructure on Hydrophobization of Oil and Gas Reservoirs // Moscow University Geology Bulletin, 2016, Vol. 71, No. 6, pp. 436–444. Allerton Press, Inc., 2016.
37. Morrow N.R., Lim H.T., Ward J.S. Effect of crude oil-induced wettability changes on oil recovery // SPE FE, 1986, № 2. P. 89–103.
38. Donaldson E.C. Oil-water rock wettability measurement // Proc. American chemical soc. div. of petroleum Chemistry. 1981, v. 26, № 1. P. 110–22.
39. Donaldson E.C., Thomas R.D. and Lorenz P.B. Wettability determination and its effect on recovery efficiency // SPE Reservoir Eng. 1969. №3. P. 13–20.

40. Hsu W.F., Li, X., Flumerfelt R.W. Wettability of porous media by NMR relaxation methods: – 67th Annual Technical Conference and Exhibition, Washington DC // SPE 24761. 1992.

41. Sharma M.M., Wunderlich R.W. The alter-action of rock properties due to interactions with drilling fluid components: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Las-Vegas. Sept. 22–25, 1985.

42. Wong H., Morris S., Radke C.J. Three-dimensional menisci in polygonal capillaries // Journal of Colloid and Interface Science. vol. 148, issue 2, 1992. P. 317–336.

Глава 6. Электрохимические механизмы смачивания в нефтегазовых пластовых системах

В Главе 4 описано влияние состава нефти на адсорбцию и изменение смачиваемости. Неоднородность адсорбционных свойств минералов, слагающих пласт-коллектор, обуславливает формирование микроструктурной смачиваемости, когда часть порового пространства гидрофильна, а другая часть гидрофобна. Эти процессы происходят в геологическом времени, и гидрофобизация природно-гидрофильных коллекторов является исходным состоянием на момент начала разработки залежи.

В то же время силовое равновесие, сложившееся в геологическое время, может быть изменено технологическим способом. Возможности такого изменения связаны с электрохимическими условиями смачивания.

Контакт между природной нефтью и породой зависит от стабильности водных пленок между поверхностью породы и природной нефтью. Установлено, что существование стабильных водных пленок, толщиной в диапазоне от 1 до 100 нм [от 10 до 1000 Å], зависит от наличия электрического двухслойного отталкивания, которое вытекает из того, что поверхностные заряды на межфазных поверхностях раздела твердое тело/вода и вода/нефть однотипны (имеют один и тот же знак: либо +, либо –). В местах контакта тонкие пленки облегают твердую поверхность, за исключением шероховатых поверхностей. Вода, удерживаемая, как кожа, на поверхности породы за счет электрических двухслойных сил или сил малого радиуса действия, является пленочной водой. Равновесие с объемной водой обеспечивается расклинивающим давлением, действующим в пленочной воде.

До тех пор, пока водорастворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ) из сырой нефти или из пластовой воды не изменят смачиваемость, стабильность водных пленок между природной нефтью и поверхностью породы и их способность предотвращать адсорбцию нерастворимых в воде компонентов в тече-

ние геологического времени являются ключевыми факторами в формировании гидрофильности. Однако при неустойчивости пленки, полярные компоненты из нефти имеют возможность адсорбироваться непосредственно на внутрипоровой поверхности горных пород. Если адсорбированные компоненты нефти находятся в контакте с породой, то часть поверхности, занятая ими гидрофобна, а другая часть остается занята водой и будет гидрофильной. В общем случае нестабильность смачивающей пленки изменяет изначально сильную природную гидрофильность на частичную гидрофобизацию порового пространства.

Щелочное и кислотное числа

Кислотное число – количество щелочи в мг (KOH), необходимое для нейтрализации всех кислых компонентов, содержащихся в 1 г органического соединения.

Щелочное число – количество кислоты в мг (HCl), необходимое для нейтрализации всех основных компонентов, содержащихся в 1 г органического соединения.

В системе природная нефть/кварц, характер смачивающих свойств коррелируется с отношением щелочного числа к кислотному и соответствует теориям смачивания, базирующимся на понятии расклинивающего давления. Кислотные и щелочные числа нефти влияют на смачивание за счет их воздействия на электростатические взаимодействия с поверхностью минерала.

В процессе формирования залежи нефть приближается к поверхности пород, но остается отделенной от поверхности очень тонкой (обычно толщиной <50 нм) водной пленкой. Смачивание в системах нефть/минерализованная вода/порода будет определяться водно-пленочной толщиной, которая в свою очередь определяется равновесием сил в пределах пленки. Эти силы дают начало избыточному давлению, давлению расклинивания, которое препятствует утончению пленки. Пленка будет утончаться, пока расклинивающее давление в ней не будет равно приложенному капиллярному давлению.

Различные силы составляют общее расклинивающее давление. Для относительно толстых пленок имеют значение только

силы Ван-дер-Ваальса и силы электростатического поля, так как они являются дальнедействующими. Считается, что в представляющих практический интерес системах нефть/минерализованная вода/порода только силы Ван-дер-Ваальса, будут утончать водную пленку.

Электростатическое взаимодействие в системе нефть/вода/порода значительно изменяется в зависимости от минерального состава пласта, рН и состава пластовой воды и нефти. Если электростатическое взаимодействие является отталкивающим, то этого может быть достаточно для уравнивания сил притяжения Ван-дер-Ваальса. Таким образом, стабилизируется относительно толстая пленка воды, и в этом случае формируется гидрофильный тип смачиваемости породы.

Если сила электростатического поля будет недостаточно отталкивающей, то водная пленка продолжит утончаться, пока процесс не будет ограничен короткодействующими отталкивающими структурными силами. **Структурные силы** – универсальный термин для локальных эффектов, возникающих в результате прерывистости тонкой пленки, состоящей из молекул, заполняющих пространство. В коллекторах нефти и газа структурные силы проявляются в масштабе пор (микромасштабе) и, по сути, являются микроструктурными и формируют **микроструктурный тип смачиваемости**. Эффект влияния структурных сил на практике выражается в формировании нижнего предела толщины водной пленки. В этом более низком пределе пленочной толщины поверхность не будет смачиваема водой, и краевой угол может быть вычислен из зависимости расклинивающего давления от толщины пленки.

6.1. Электростатика в системах пластовая нефть/пластовая вода/порода

Поскольку нефть вступает в тесный контакт с первоначально смачиваемой водой поверхностью породы, водная пленка на поверхности ограничивается поверхностью раздела нефть/минера-

лизованная вода, с одной стороны, и поверхностью раздела порода/минерализованная вода – с другой. Если у этих двух поверхностей раздела будут одноименные заряды, то будет действовать сила электростатического поля отталкивания, что увеличит расклинивающее давление и будет сохраняться толстая водная пленка. Эта ситуация, очевидно, приведет к преимущественной гидрофильности системы. Наоборот, если у поверхностей раздела нефть/минерализованная вода и порода/минерализованная вода будут противоположные заряды, электростатическое взаимодействие будет утончать пленку воды, и система будет преимущественно гидрофобной.

Характеристика заряда на поверхности раздела нефть/минерализованная вода или порода/минерализованная вода может быть определена из измерений дзета-потенциала. Электрохимический потенциал – потенциал в плоскости сдвига, который находится на некотором незначительном расстоянии от поверхности. Значения электрохимического потенциала могут быть получены посредством проведения специальных электрокинетических экспериментов, таких как электрофорез. При отсутствии прочной определенной адсорбции противоиона, значение дзета-потенциала указывает на наличие поверхностного заряда. Численное значение электрохимического потенциала может использоваться для вычисления силы электростатического взаимодействия между фазами.

Электрохимические потенциалы пластовой породы могут изменяться в широких пределах. Поверхности, состоящие из кварца, который является доминирующим минералом в составе терригенных пород–коллекторов, являются отрицательно заряженными. Однако поверхности других минералов, также входящих в состав терригенных пород (полевые шпаты и глины) могут иметь различные заряды поверхности (включая различные заряды на разных гранях кристалла), но, как правило, имеют отрицательный заряд. Поэтому в терригенных породах–коллекторах величина дзета-потенциала определяется в первую очередь значениями рН минерализованной воды.

Изоэлектрическая точка

Изоэлектрическая точка – кислотность среды (pH), при которой определенная молекула или поверхность не несет электрического заряда.

Показатель pH также определяет заряд на поверхности раздела нефть/минерализованная вода. При низких значениях pH воды заряд нефти положителен; при более высоких значениях pH воды, электрохимический потенциал падает до нуля в изоэлектрической точке и затем становится отрицательным. Эта тенденция замечена как у чистых углеводородов, так и у природной нефти. Если минеральная поверхность отрицательно заряжена, то изменение от положительного до отрицательного потенциала на границе раздела нефть/минерализованная вода приводит к отрицательной электростатике и к изменению смачивания от гидрофобной к гидрофильной. Это явление имеет большое практическое значение для технологий повышения нефтеотдачи пластов путем регулирования смачиваемости пласта посредством изменения компонентного состава закачиваемых реагентов (см. Главу 8).

Можно констатировать, что для возникновения гидрофильности необходимо достаточно сильное электростатическое отталкивание, то есть отталкивающая сила должна быть достаточно большой, больше сил притяжения Ван-дер-Ваальса. В системах кварц/нефть/минерализованная вода это условие означает, что поверхность кварца будет гидрофильной только в случае, если значения дзета-потенциала больше значений изоэлектрической точки нефти.

Это положение иллюстрирует рис. 6.1 на примере природной Калифорнийской нефти и очищенного кварца (25°C и NaCl на 0,02 М). В данном примере у нефти относительно высокая изоэлектрическая точка, между pH = 6 и pH = 7. Электростатическое притяжение приводит к гидрофобности системы, по крайней мере, до pH = 7.

Природные нефти и чистые углеводороды имеют изоэлектрическую точку. В чистых углеводородах изоэлектрическая точка обычно ниже pH = 3, и электрохимический потенциал при этих

значениях рН незначителен, что обуславливает гидрофильность системы. Напротив, у природных нефтей значения изоэлектрических точек более высокие и более высокие положительные электрохимические потенциалы при низком водородном показателе, что обуславливает гидрофобизацию системы.

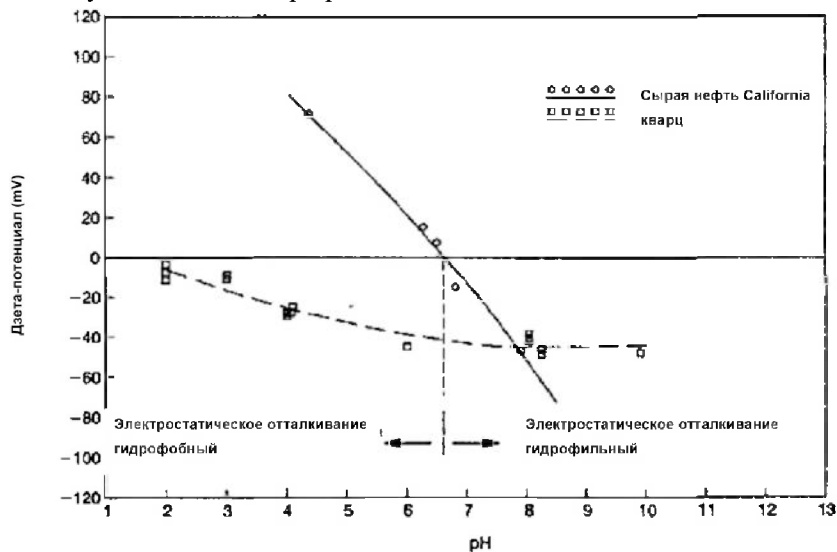


Рис. 6.1. Зависимость дзета-потенциала от рН природной нефти California и кварца и предполагаемая связь со смачиванием

Другое очевидное различие между природными нефтями и чистыми углеводородами – это присутствие поверхностно-активных веществ в природных нефтях, тогда как в растворах чистых углеводородов они отсутствуют. Природные нефти содержат кислоты и основания, которые могут быть активизированы при разных значениях рН, и которые, большей частью, являются поверхностно-активными.

Исследования показали, что значение изоэлектрической точки увеличится при увеличении поверхностной концентрации основания или при уменьшении поверхностной концентрации кислоты. Считается, что указанные поверхностные концентрации коррелируются с кислотными и щелочными числами природной нефти.

Кроме кислотных и щелочных чисел на смачиваемость влияют значения констант равновесия (pK_a) кислот и оснований.

6.2. Определение кислотного и щелочного числа

Методом титрования получают конечные точки кривых состояния природной нефти. Эти конечные точки, однако, не соответствуют общепринятым упрощенным моделям определения кислотных и щелочных чисел. Причиной является то, что природная нефть – многокомпонентная сложная смесь молекул. А интервал значений констант равновесия pK_a для оснований в нефти имеет тенденцию изменять конечную точку. Кроме того, значительная часть кислотной и щелочной характеристики природной нефти связана с высокомолекулярными фракциями в нефти (например, смолами и асфальтенами). Они не являются полностью растворимыми в растворителях.

При титровании небольшого количества образцов природной нефти были получены две или три точки перегиба. В этом случае за конечную точку нейтрализации принимают последний перегиб кривой титрования и по нему определяют щелочное число (рис. 6.2). Эти точки согласуются с поведением дзета-потенциала, показанном на рисунке 6.1.

Некоторые образцы природной нефти не дают перегиба при титровании. В этом случае к природной нефти добавляют известное количество хинолина в декане, хинолин дает хороший перегиб. Щелочное число в природной нефти определяется с учетом присутствия хинолина. Полученные результаты сравнивались со ступенчатой и не ступенчатой методиками титрования образцов нефти, которые дали хорошие перегибы. Ошибка в экспериментальном определении щелочных чисел не превышала 10%. На рис. 6.2 показано сравнение ступенчатого и не ступенчатого методов титрования на примере Калифорнийского образца природной нефти.

Нефти титровались смесью хлорной и ледяной кислоты в растворителе.

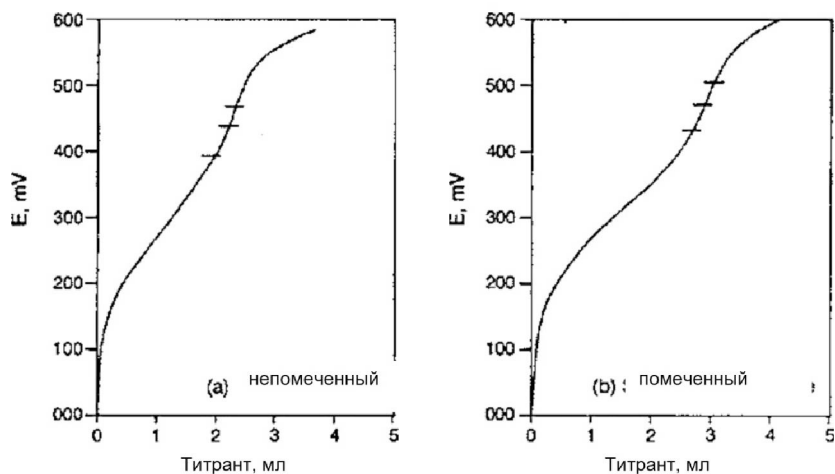


Рис. 6.2. Титрования Калифорнийской нефти смесью хлорной и ледяной уксусной кислот в растворителе МВК: (а) немеченный и (б) помеченный

Щелочное число вышеописанным методом было определено для 26 образцов природной нефти. Полученные значения щелочных чисел были выше, чем аналогичные значения, измеренные по Стандарту Американского общества испытания материалов. В таблице 6.1 дана сравнительная характеристика четырех образцов природной нефти из различных географических регионов. С помощью вышеописанного метода показано, что почти у всех образцов нефти щелочное число выше, чем кислотное.

Таблица 6.1

Сравнение щелочного числа нефти разных регионов

Нефтяной регион	Кислотное число	Щелочное число		Отношение старый/новый метод
		Старый метод	Новый метод	
Gulf coast	1.13	0.14	0.93	6.6
North Sea	0.08	0.08	1.40	16.7
Middle East	0.12	0.22	1.14	5.2
California	0.22	1.09	4.90	4.5

Щелочное число, определенное этим методом по крайней мере в 4.5 раза больше, чем при использовании Стандарта Американского общества испытания материалов. Для нефти North Sea (табл. 6.1) более высокие значения щелочного числа объясняют высокую степень гидрофобности, что для нефти со щелочным/кислотным отношением ~ 1 необычно.

Чтобы установить зависимости между значениями щелочных или кислотных чисел и смачиванием нефтью, был разработан простой тест – «бутылочный тест» [12].

«Бутылочный тест» для определения щелочного и кислотного чисел

В исследованиях применялись: в качестве морской воды – 0.02 м раствор NaCl (460 ppm Na); в качестве образца породы – образец, содержащий 60% кремнезема, который был просеян через сито 120 меш. Была проведена обработка данного образца кислотой для удаления загрязнения железом, и затем система нейтрализована кислым углекислым натрием (NaHCO_3).

При проведении «бутылочного теста» первые восемь стеклянных пузырьков объемом 3.70 см^3 (один пузырек для определенного значения pH) были заполнены морской водой и оставлены на 48 часов. Затем морскую воду из пузырьков вылили (она не нужна). Этот шаг необходим для предотвращения взаимодействия испытуемых растворов со стеклом пузырьков. Затем в каждый пузырек помещали взвешенное количество образца породы, заливали морской водой с определенным pH, и пузырьки оставляли на 2 дня. По истечении этого времени морскую воду сливали во вторую серию пузырьков. Затем в первые пузырьки (с образцом породы) наливалась нефть в количестве, необходимом для полного покрытия образца. Пузырьки встряхивались, чтобы полностью смешать увлажненный образец с нефтью. Этот процесс повторяли два раза в день в течение 2 дней. После этого морская вода из второй серии пузырьков добавлялась обратно в пузырьки с нефтью и образцом породы. Этап смачивания водой заканчивался, когда нефть переставала перемещаться сверху вниз и оста-

валась в основании пузырька. Нефть некоторое время задерживалась образцом, и образец оказывался или обесцвеченным, или окрашенным нефтью. Результаты теста приведены ниже.

В пузырьке с нефтью Gulf coast (рис. 6.3) со щелочным/кислотным соотношением 0.8 содержится небольшое количество чистого песка при $\text{pH} = 3.8$, а при $\text{pH} 5$ уже бóльшая часть песка является чистой.

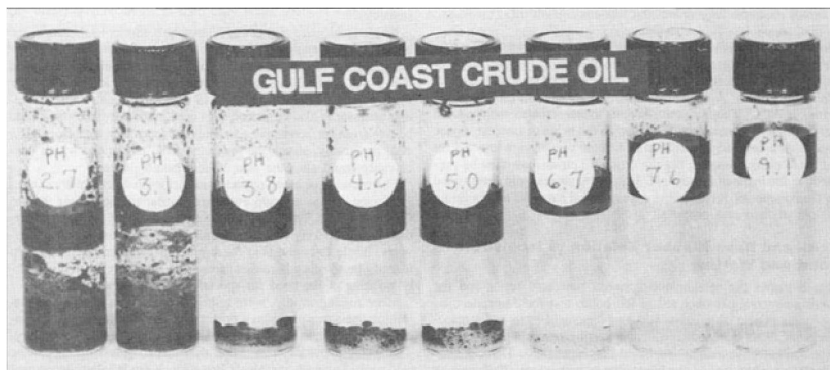


Рис. 6.3. «Бутылочный тест» для природной нефти Gulf coast



Рис. 6.4. «Бутылочный тест» для природной нефти North Sea

В пузырьке с нефтью North Sea (рис. 6.4), щелочное/кислотное соотношение 17.5: при $\text{pH} = 5.1$ песок сильно обесцвечен; при $\text{pH} = 6.1$ песок очень чистый.

В пузырьке с нефтью California (рис. 6.5) гидрофобность нарастает при $\text{pH} = 6.1$, однако при $\text{pH} = 7.6$ все еще имеется 50% чистого песка. У этой нефти щелочное/кислотное соотношение равно 22.3.



Рис. 6.5. «Бутылочный тест» для природной нефти California

Для установления корреляции между смачиваемостью и результатами, полученными в «бутылочном тесте», были выбраны результаты с такими значениями pH , где 50% песка визуальнo выглядит чистым, и 50% визуальнo выглядит обесцвеченным или насыщенным нефтью. Были выбраны: $\text{pH} = 4.0$ – для нефти Gulf coast; $\text{pH} = 5.5$ – для нефти North Sea; $\text{pH} = 7.6$ – для нефти California.

Измерения изоэлектрической точки

Зависимости дзета-потенциал/ pH были получены для всех образцов нефти с помощью лазерного прибора электрофореза Дуплера, Coulter Delsa 440 (Coulter Electronics Inc). Все измерения были в морской воде (NaCl 0,02 М при 25°C). Измерения электрофореза выполнялись на нефтяных эмульсиях, полученных разбавлением образцов нефти приготовленной морской водой с соответствующим pH . На основании экспериментальных данных, интерполируя pH нулевого потенциала дзета, были определены изоэлектрические точки.

6.3. Зависимость между соотношением щелочь /кислота, изоэлектрической точкой и смачиваемостью

Рис. 6.6 показывает взаимосвязь между соотношением щелочь/кислота и рН смачивания. Исходные данные получены из «бутылочного теста» на 24 образцах природной нефти. Существует также зависимость между соотношением щелочь/кислота и изоэлектрической точкой. Установлено, что с увеличением величины соотношения основание/кислота увеличиваются значения изоэлектрической точки и рН смачивания. Однако имеется значительный разброс вокруг линии тренда в обоих случаях, что может быть связано со спецификой проведения эксперимента.

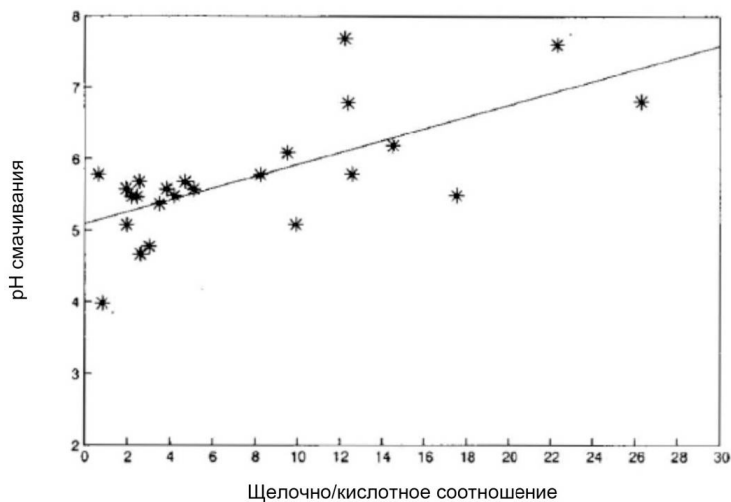


Рис. 6.6. Зависимость между щелочным/кислотным соотношением и рН смачивания

Кроме соотношения щелочь/кислота на значение изоэлектрической точки могут оказывать влияние константы равновесия щелочи (pK_a) и кислоты (pK_a) в нефти. Таким образом, значительный разброс экспериментально определенных изоэлектрических точек на рисунке 6.7 связан с разнообразными электрохимическими процессами.

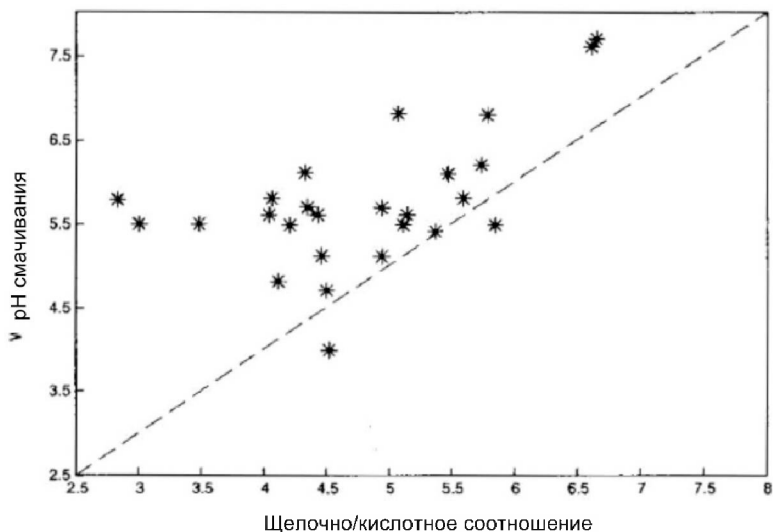


Рис. 6.7. Зависимость pH изменения смачивания от значений изоэлектрических точек

«Бутылочный тест» является простым прямым методом. Это позволяет применять его в случае сложных характеристик смачивания.

Нефти, используемые в эксперименте, должны быть свободными от поверхностно-активных загрязняющих примесей (антикоррозийные добавки, и т.д.) и предпочтительно должны быть защищены от окисления, которое может изменить кислотно-щелочной баланс.

Посредством неводного потенциометрического титрования показано, что в исследованных образцах природной нефти содержится значительное количество слабых оснований ($pK_a < 7$) и содержание оснований выше, чем кислот. Исключение составили две американские природные нефти Gulf coast.

На основании проведенного эксперимента («бутылочный тест») было установлено, что кремнезем смачивается нефтью при низком значении pH, а водой при достаточно высоком значении pH.

В экспериментах все нефти характеризовались значениями поверхностного заряда, равного нулю при соответствующих рН. При этом заряд на границе нефть/морская вода изменялся от положительного до отрицательного при увеличении значений рН. При изменении щелочного/кислотного отношения в нефти изоэлектрическая точка и рН увеличиваются.

При изменении смачивания показатель рН выше, чем изоэлектрическая точка, приблизительно на 1 рН. Это наблюдение согласуется с теорией смачивания, основанной на понятии расклинивающего давления. Гидрофильность проявляется только, когда есть реальное электростатическое отталкивание между минералом/морской водой и границей нефть/морская вода.

6.4. Электрические свойства межфазных поверхностей

В Главе 4 было показано, что на границах раздела фаз действуют межфазные силы, имеющие различную природу. Наибольший практический интерес имеют силы электрической природы, так как они могут регулироваться технологическим путем, путем изменения состава закачиваемых агентов. На различных межфазных поверхностях: вода/нефть; вода/порода; нефть/порода; нефть/газ и т.д. – действие электрических сил проявляется по-разному.

Электрические свойства межфазной поверхности нефть/вода. Известно, что поверхность раздела нефть/вода имеет отрицательный электрический заряд, который может базироваться на модели ионизируемой поверхностной группы (ИПГ). При применении этой модели, предполагается, что отрицательный заряд поверхности раздела вызван диссоциацией карбоновых кислот, которые являются натурально образующимися поверхностно-активными веществами.

Эксперименты по электрофорезу для типичных нефтей продемонстрировали изменение межфазного заряда с отрицательно-го на положительный при низких значениях рН. Это указывает на

присутствие щелочной и кислотной поверхностно-активных групп на границе раздела нефть/вода. Поэтому теоретическая модель, учитывающая цвиттерионный (биполярный) характер поверхности раздела сырая нефть/вода, была адаптирована посредством использования метода, описанного Хардингом и Хилли:



где A^- и BH^+ представляют собой кислотные и основные группы на границе раздела. Их константы диссоциации определяются, как

$$K_{a1} = [\text{A}^-][\text{H}_s^+] / [\text{AH}] \quad (6.2a)$$

$$\text{и } K_{a2} = [\text{B}][\text{H}_s^+] / [\text{BH}^+] \quad (6.2б)$$

где, $[\text{H}_s^+] =$ концентрации ионов водорода в непосредственной близости от поверхности, которая может быть связана с объемной концентрацией, $[\text{H}_b^+]$ с использованием отношения Больцмана;

$$[\text{H}_s^+] = [\text{H}_b^+] e^{-\Phi_{r0}} \quad (6.3a)$$

где Φ_{r0} – сниженный потенциал, равный

$$\Phi_{r0} = e\Phi_0 / kT \quad (6.3б)$$

где $e =$ заряд электрона, $\Phi_0 =$ поверхностный потенциал, $k =$ постоянная Больцмана, $T =$ абсолютная температура.

Поверхностная плотность заряда, σ_0 , для этого типа поверхности раздела может быть записана в виде:

$$\sigma_0 = eN_{a1} \left\{ \left[\frac{f}{1 + (K_{a2} / [\text{H}_b^+]) e^{\Phi_{r0}}} \right] - \left[\frac{1}{1 + ([\text{H}_b^+] / K_{a1}) e^{-\Phi_{r0}}} \right] \right\} \quad (6.4)$$

где частичное покрытие, f , поверхности кислотной и основной группами выражается в виде:

$$f = N_{a2} / N_{a1} \quad (6.5)$$

и N_{a1} и N_{a2} = общее количество кислотных и основных позиций на границе раздела, соответственно.

Плотность поверхностного заряда должна быть уравновешена плотностью заряда в двойном электрическом слое, σ_d ,

$$\sigma_d = -(8n_b \epsilon kT)^{1/2} \sinh(e\Phi_0 / kT) \quad (6.6)$$

где: n_b = плотность ионов в объеме раствора и ϵ = диэлектрическая проницаемость среды.

Зависимости рН от Φ_0 , которые удовлетворяют условию электрического нейтралитета ($\sigma_0 + \sigma_d = 0$), могут быть определены численно для данных установленных значений N_{a1} , N_{a2} , pK_{a1} и pK_{a2} в различных решениях электролита.

Для сравнения зависимостей теоретического прогноза дзета-потенциала от рН с экспериментально определенными электрофоретическими подвижностями необходимы данные о значениях дзета-потенциала при разных рН, а не значения поверхностного потенциала. Таким образом, дзета-потенциал, ζ , рассчитывается отношением Гуи-Чапмана:

$$\Phi(x) = \left(\frac{2kT}{e} \right) \ln \left[\frac{1 + \gamma_0 e^{-kx}}{1 - \gamma_0 e^{-kx}} \right] \quad (6.7a)$$

$$\text{где} \quad \gamma_0 = [e^{\Phi_0/2} - 1] / [e^{\Phi_0/2} + 1] \quad (6.7б)$$

и k является инверсной длиной двойного слоя Дебая-Хюккеля, данная из

$$k^2 = 2e^2 n_b / \epsilon kT \quad (6.7в)$$

Если предположить, что сдвиг плоскости находится на расстоянии x от поверхности,

$$\zeta = \Phi(x) \quad (6.7г)$$

Электрические свойства поверхности раздела стекло/вода

Амфотерная природа поверхности раздела минеральный оксид/вода может быть описана:



Константы диссоциации этих реакций даны

$$K_+ = [\text{АН}][\text{Н}_s^+] / [\text{АН}_2^+] \quad (6.9a)$$

$$\text{и } K_- = [\text{А}^-][\text{Н}_s^+] / [\text{АН}] \quad (6.9б)$$

Для получения выражения для поверхностной плотности заряда используем уравнения 6.6, 6.8 и 6.9:

$$\sigma_0 = eN_s \frac{([\text{Н}_b^+] / K_+)e^{-\Phi_0} - (K_- / [\text{Н}_b^+])e^{\Phi_0}}{1 + ([\text{Н}_b^+] / K_+)e^{-\Phi_0} + (K_- / [\text{Н}_b^+])e^{\Phi_0}} \quad (6.10)$$

Численное решение уравнений 6.6 и 6.10 дает взаимосвязь между Φ_0 и pH.

Расчеты расклинивающего давления. Расклинивающее давление P_d , действуя между сырой нефтью и твердыми поверхностями, состоит из трех типов взаимодействий: Лондон–Ван-дер-Ваальсовой силы притяжения, электрической двухслойной силы и близко действующих сил отталкивания:

$$P_d(h) = F_A(h) + F_D(h) + F_H(h) \quad (6.11)$$

где h = расстояние между поверхностями.

Замедленная сила притяжения Ван-дер-Ваальса между двумя параллельными пластинами может быть выражена:

$$F_A(h) = \frac{-A(15,96h / \lambda + 2)}{12\pi h^3 (1 + 5,32h / \lambda)^2} \quad (6.12)$$

где A = постоянная Гамакера (примерно $1,0 \times 10^{-20}$ Дж [0,0624 эВ] для нефти/стекла в воде. И λ = длина волны Лондона примерно 100 нм [1000 Å].

Двухслойное взаимодействие для поверхности раздела, обладающей разными потенциалами, ζ_1 и ζ_2 , может быть представлено аппроксимацией постоянного потенциала:

$$F_D(h) = n_b kT \{ [\Phi_{r1} \Phi_{r2} \cosh(kh) - \Phi_{r1}^2 - \Phi_{r2}^2] / \sinh(kh) \} \quad (6.13)$$

где Φ_{ri} = сниженный потенциал ($\Phi_{ri} = e\zeta_i / kT$).

Расклинивающая сила была рассчитана из уравнений 6.11 и 6.13, с предположением, что $F_H(h) = 0$ для различных значений рН и концентраций электролита. Дзета-потенциалы, предсказанные из ИСГ модели, были использованы для оценки двухслойного взаимодействия. Примеры отношений $P_d(h)$ для сырой нефти Муотрей в 10^{-2} М NaCl при рН=4,5, и рН = 6 и в 0,1, 0,14 и 0,16 М NaCl при рН 8,0, показаны на рис. 6.8.

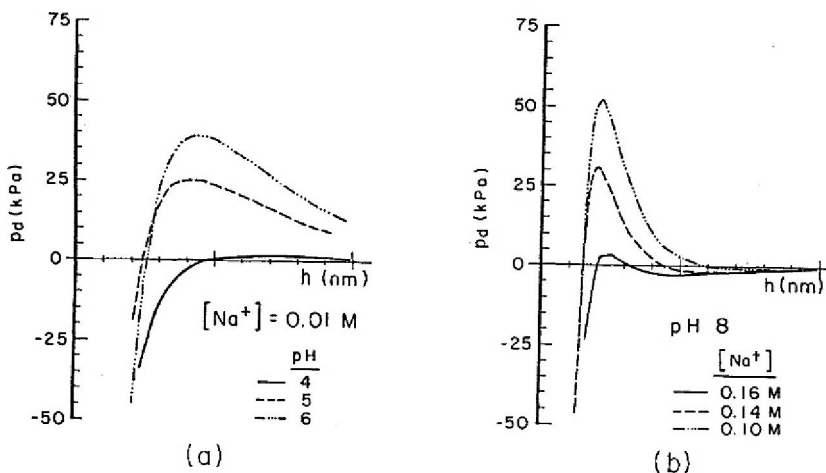


Рис. 6.8. Сравнение зависимости P_d от h для а) рН = 4-6 при $[Na^+] = 0.01$ М и б) $[Na^+] = 0.1; 0.14; 0.16$ М при рН = 8

Результаты были использованы для прогнозирования поведения адгезии на поверхности кварца для трех природных нефтей. Предполагалось, что адгезия неочищенной нефти имеет место,

когда $(P_d)_{max} < 0$, где $(P_d)_{max}$ максимальное значение расклинивающего давления (см. рис. 6.8). Полученные диаграммы адгезии для трех природных нефтей приведены на рис. 6.9.

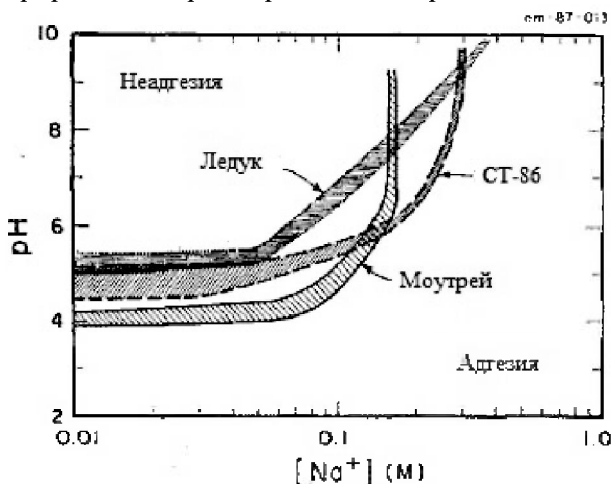


Рис. 6.9. Прогнозируемые границы сцепления для трех природных нефтей. Нижние пределы соответствуют $(P_d)_{max} = 0$; верхние пределы для $(P_d)_{max} = 10$ кПа. Спрогнозированная адгезия возникает ниже и правее этих кривых

На рисунке значения $(P_d)_{max}$ от 0 до 10 кПа [0 и 1,5 фунтов на квадратный дюйм] указаны как переходная зона от адгезии к не адгезии. Этот диапазон $(P_d)_{max}$ был выбран произвольно, поскольку на практике переход от адгезии к не адгезии нечеткий. Переходная зона также служит для отражения неопределенности в расчетных значениях $F_A(h)$ и $F_D(h)$ из-за неопределенности в используемом значении константы Гамакера и приближений, участвующих в теории.

Расхождения между экспериментально определенным поведением адгезии и теоретическим, предсказанным на основе теории расклинивающего давления, указывают на условия, при которых силы малого радиуса действия, и, по-видимому, силы гидратации, становятся значимыми.

6.5. Экспериментальные исследования электрических свойств межфазных поверхностей

Измерения электрофореза

Эмульсии природной нефти. Эмульсии природной нефти в воде были получены при комнатной температуре с использованием 4-мл образца природной нефти в 100 мл воды со значениями pH, доведенными с помощью NaOH до 10. Для смешивания использовался ручной гомогенизатор, при этом каждый образец пропускали через гомогенизатор дважды.

Полученные капли нефти имели радиус от 0,5 до 8 мкм, со средними радиусами около 1,0 мкм для нефтей Ледук и ST-86 и 1,6 мкм для нефти Моутрей. Электрофоретические подвижности были измерены для эмульсий природной нефти в зависимости от pH в 10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} М растворов NaCl при 25 °C [77°F] с помощью лазерной доплеровской аппаратуры. Для измерений электрофоретической подвижности 100-мл образец каждой эмульсии разбавлялся в 20 мл воды для достижения требуемых значений pH и концентрации ионов натрия. Буферные растворы с концентрацией Na^+ около 10^{-4} М использовались для контроля на желаемом уровне pH и для предотвращения изменения pH на поверхности электрода.

Суспензии матового стекла. Предметные стекла (гранулированные) были измельчены с помощью ступки и пестика до такой степени, что полученные частицы проходили через сита 120 меш (<125 мкм). Приблизительно 50 мг этого образца диспергировали в 20 мл водного раствора с желаемой концентрацией электролита и pH. Электрофоретическую подвижность измеряли в течение 1 часа после приготовления дисперсии и снова через 2 недели после получения.

Расчет дзета-потенциала. Дзета-потенциалы были рассчитаны из измеренных электрофоретических подвижностей. Уравнение Осимы-Хили-Уайта использовалось для коррекции эффекта электрофоретической релаксации измерений в NaCl с концентрацией 10^{-3} М при pH >6.

Результаты

Зависимость ζ от рН для природных нефтей. Дзета-потенциалы трех природных нефтей как функция рН в растворах с концентрацией NaCl 10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} М показаны на рис. 6.10; 6.11а; 6.12; 6.13: для природных нефтей Моутрей, СТ-86 и Ледук соответственно.

Результаты для всех трех природных нефтей показали (табл. 6.2), что изоэлектрическая точка (ИЭТ), при которой диссоциированные кислотные и основные группы присутствуют на поверхности, оказывает одинаковый эффект на поверхностный заряд.

Электрохимические эффекты старения

Для эмульсии ST-86, ИЭТ была снижена с 4,3 до 3,4 после хранения в течение 2 недель в водном растворе при рН 10,0. Зависимости от рН, измеренные после хранения, были подобраны путем изменения значения N_{a_2} от $2,08 \times 10^{18}$ до $1,97 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Это говорит о том, что некоторые из основных групп выщелачивались из природной нефти в процессе хранения.

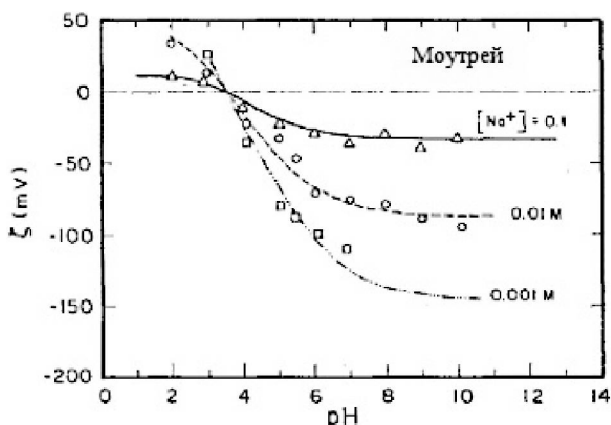


Рис. 6.10. Дзета-потенциал как функция от рН и $[\text{Na}^+]$ для эмульсий природной нефти Моутрей

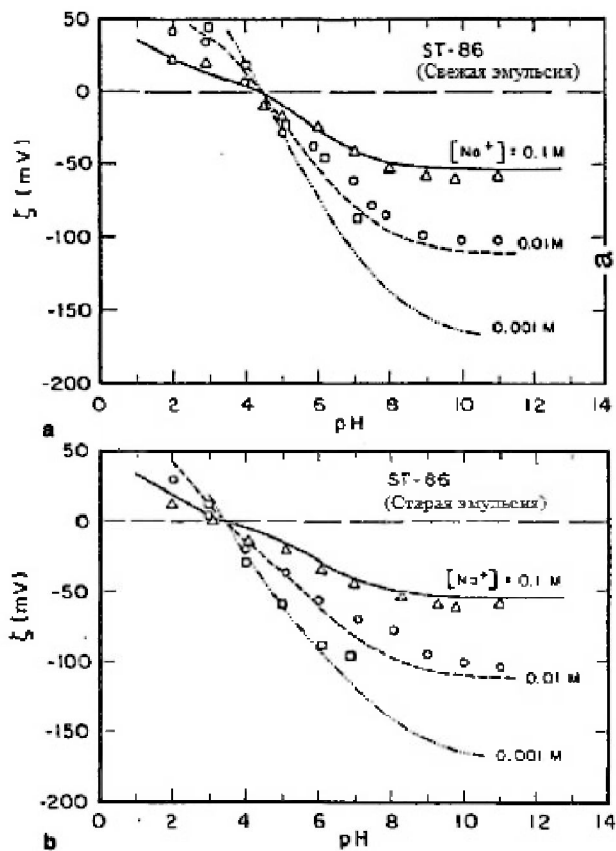


Рис. 6.11. Дзета-потенциал как функция от рН и $[Na^+]$ для эмульсий из нефти СТ-86: а) хранящейся 1 неделю (свежая); б) хранящейся 2 недели (старая)

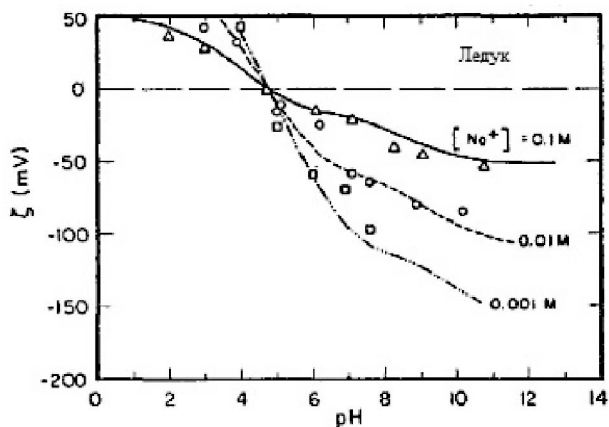


Рис. 6.12. Дзета-потенциал как функция от pH и $[Na^+]$ для эмульсий природной нефти Ледук

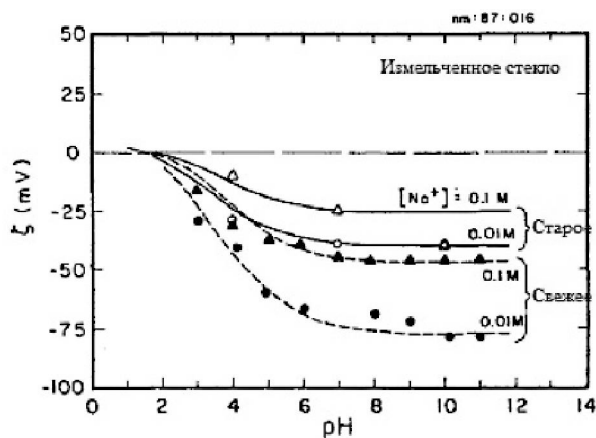


Рис. 6.13. Дзета-потенциал как функция от pH и $[Na^+]$ для суспензий измльченного микроскопического стекла: сплошные линии – старые суспензии, пунктирные линии – свежие суспензии

На этих рисунках символы представляют измеренные данные и линии показывают зависимые от pH отношения, предсказанные из модели

Таблица 6.2

**Физические свойства трех природных нефтей,
используемых для измерений адгезии и электрофореза**

Сырые нефти	Вязкость при 25 °С (мПа*с)	Плотность (кг/м ³)	Молекулярная масса у.е.	Кислотное число (мг КОН/г)	Выпадение осадков (мл пентана/г нефти)
Ледук	2,49	813	184	0,15	*
Моутрей	5,23	838	226	0,26	2,52
СТ-86-1	13,01	875	246	0,15	8,14
*Осадки не наблюдались вплоть до 50 мл пентана					

Таблица 6.3

**Материальные константы, используемые для прогнозирования
дзета-потенциалов**

Материал	$N_{a1} * 10^{18}$	$N_{a2} * 10^{18}$	pK_{a1}	pK_{a2}	ИЭТ (рН)
Жидкости					
Ледук	1,55	1,4	3,8	8,0	4,75
СТ-86-1	2,00	2,08	1,75	5,8	4,3
Моутрей		0,10	4,0	7,0	3,5
Твердые тела	2,5	–	–1.0	4,0	1,5
Стекло (старое)					

Хотя теория адекватно объясняет измеренные зависимости от рН для всех нефтей, изученных в этом исследовании, материальные константы, перечисленные в таблице 6.3, не обязательно являются уникальным набором значений для каждой природной нефти. Поэтому для идентификации химической природы групп зарядов на границах раздела фаз может потребоваться дополнительная экспериментальная работа.

Из имеющихся результатов можно сделать выводы о химических свойствах поверхностно активных групп на границе нефть/вода.

1. В природной нефти присутствует достаточное количество поверхностно активных веществ для насыщения поверхности раздела нефти и воды даже при больших величинах этой поверхности.

2. По-видимому, карбоновые кислоты являются доминирующей кислотной группой для природных нефтей Моутрей и Ледук.

3. Значительная доля кислот для СТ-86 может быть более кислой, чем уксусная кислота в водном растворе.

4. Общее количество поверхностно-активных групп в поверхности раздела Моутрей/вода составляет примерно одну четверть от поверхности раздела Ледук/вода и СТ-86/вода.

5. Одним из объяснений предыдущего вывода (4), является то, что стерическая помеха может привести к более низкому охвату поверхностно-активных групп для природной нефти Моутрей.

Эксперименты по определению адгезии

Результаты адгезионных тестов для трех природных нефтей на поверхности стекла приведены на рисунках 6.14–6.16. Здесь + обозначает состояние, при котором нефть осталась на стеклянной поверхности и ○ показывает условия, при которых нефть удаляется целиком. Экспериментально определенные диаграммы адгезии ясно демонстрируют наличие двух критических значений: рН и концентрации электролита. Адгезия природной нефти происходит только при низких критических значениях рН (ниже критического значения рН) и высоких значениях концентрации Na^+ (выше критических).

Временная адгезия к стеклу наблюдалась для нефти Ледук при промежуточных значениях рН. Наблюдаемая капля нефти прилипла к подложке, однако угол контакта через водную фазу со временем уменьшался. В конечном итоге капля нефти отрывалась от поверхности. Этот процесс занимал от получаса до 2 дней, в зависимости от состава рассола и начального времени контакта нефти со стеклом (до разрыва капли нефти). На рис. 6.16 временная адгезия обозначается символом (+).

Результаты теоретического прогноза границы между адгезией и не адгезией также показаны на рисунках 6.14; 6.15; 6.16. Для природной нефти СТ-86 для расчета поведения адгезии были использованы зависимости от рН для свежей эмульсии. Если наблюдаемые явления старения в самом деле являются результатом

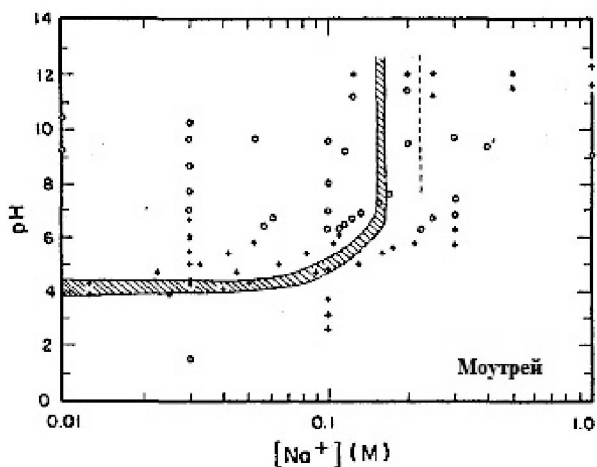


Рис. 6.14. Отображение адгезии для природной нефти Моутрей:
(+, =) – адгезия наблюдается; o – адгезия не наблюдается.

Заштрихованная область – предсказанная граница адгезии,
пунктирная линия – пересмотренный прогноз
с постоянной плотностью заряда

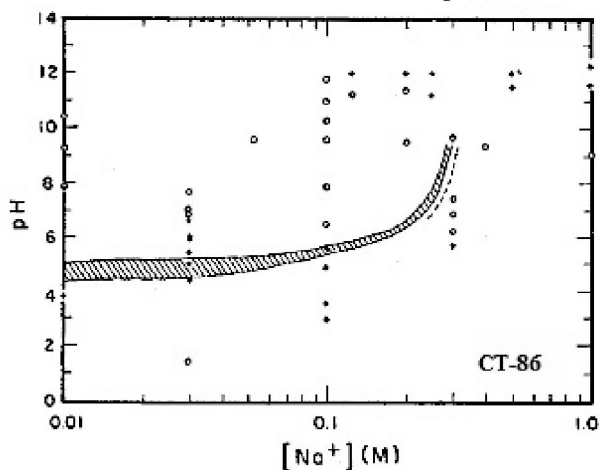


Рис. 6.15. Отображение адгезии для природной нефти СТ-86:
(+, =) – адгезия наблюдается; o – адгезия не наблюдается.

Заштрихованная область – спрогнозированная граница адгезии,
пунктирная линия – пересмотренный прогноз
с предположением постоянной плотности заряда

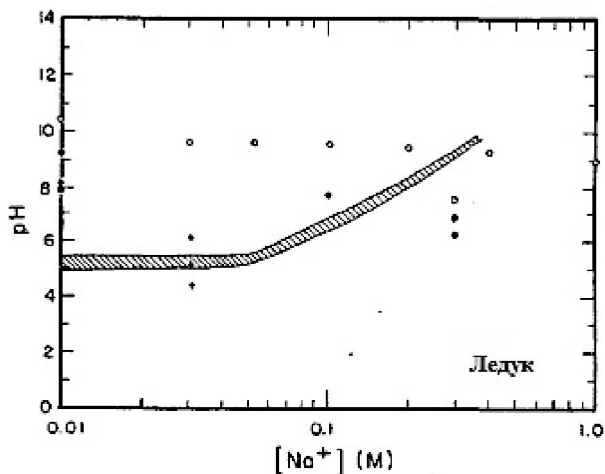


Рис. 6.16. Отображение адгезии для природной нефти Ледук:
 (+, =) – адгезия наблюдается; o – адгезия не наблюдается;
 (+) – временная адгезия наблюдается.

Заштрихованная область – спрогнозированная граница адгезии

выщелачивания основной группы, то они не будут возникать во время измерения адгезии, потому что: (1) тест на адгезию обычно занимает гораздо меньше одного часа и отношение площади поверхности к объему капли нефти, используемой для определения адгезии, очень мало по сравнению с аналогичным отношением в эмульсии нефти в воде.

Как видно на рис. 6.14 и 6.16, теоретически рассчитанные диаграммы адгезии успешно воспроизводят в общих чертах поведение адгезии этих природных нефтей на поверхности стекла. Основными расхождениями между экспериментально измеренной и теоретически предсказанной критической адгезией обусловлены pH и концентрацией Na^+ , : (1) $(pH_C)_{th} < (pH_C)_{obs}$, (2) $[Na_C^+]_{th} < [Na_C^+]_{obs}$ и (3) $[Na_C^+]_{obs} = 10^{-1}$ M при pH 12, где $(pH_C)_{th}$, $(pH_C)_{obs}$, $[Na_C^+]_{th}$ и $[Na_C^+]_{obs}$.

Рис. 6.16 показывает неубедительные результаты, которые могут быть вызваны поверхностно-активными добавками в этом

образце. Это подчеркивает необходимость в незагрязненных образцах нефти для изучения смачиваемости.

Наблюдение, что $(pH_C)_{th} < (pH_C)_{obs}$, связано с предположением, используемым для расчета двухслойных взаимодействий; т. е. что ζ , определенная при бесконечном разделении частиц, остается постоянной как разделение h , уменьшающееся во время адгезионного эксперимента. При рН выше ИЭТ для стекла, концентрация H^+ в непосредственной близости от поверхности стекла значительно выше, чем в объеме раствора из-за отрицательного заряда поверхности. Это приводит к снижению диссоциации кислотных групп и увеличению диссоциации основных групп на поверхности природной нефти по мере того, как поверхности природной нефти и стекла приближаются друг к другу. Изменение знака поверхностного заряда природной нефти может произойти, даже когда рН больше, чем рН при ИЭТ нефти.

Трудно сделать вывод на данном этапе, вызвана ли наблюдаемая разница между измеренной и предсказанной критическими концентрациями Na^+ или силой гидратации в результате гидратации стеклянной поверхности. Коагуляция битумных эмульсий может быть полностью объяснена двухслойным взаимодействием, что указывает на отсутствие силы гидратации на границе нефть/вода.

Рядом с $[Na_C^+]$ при $pH > 6$, большинство из кислотных групп природной нефти полностью диссоциируются. В этом состоянии, двухслойное отталкивание при предположении постоянной плотности заряда:

$$F_D(h) = nkT \left\{ \frac{2 \left[1 + \frac{(\Phi_{r1} + \Phi_{r2})^2}{4} \operatorname{csch}^2 \left(\frac{kh}{2} \right) \right]^{1/2}}{1 + \frac{1}{4} (\Phi_{r1} + \Phi_{r2})^2 \operatorname{csch}^2 \left(\frac{kh}{2} \right)} - \frac{(\Phi_{r1} - \Phi_{r2})^2 e^{-kh}}{1 + \frac{1}{4} (\Phi_{r1} + \Phi_{r2})^2 \operatorname{csch}^2 \left(\frac{kh}{2} \right)} \right\} - 2 \quad (6.14)$$

Таким образом, $[Na^+]_C$ для каждой природной нефти была оценена уравнениями 6.12 и 6.14 и показана пунктирными линиями на рис. 6.15 и 6.16.

Снижение дзета-потенциала при высоком pH объясняется дискретностью эффекта в диссоциировавших группах на границе раздела. Понижение ζ может способствовать адгезии при $pH > 2$. Если старая стеклянная поверхность действительно имеет пористый слой геля, растворение такого слоя при высоком pH может также повысить адгезию природной нефти.

Список литературы, использованной в Главе 6

1. Alba, P. Discussion on Effect of Fractional Wettability on Multiphase Flow Through Porous Media. Trans., AIME, 1959. 432 p.
2. Anderson, W.G. Wettability Literature Survey, Part I: Rock/Oil Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability. JPT (Oct. 1986) 1125–44.
3. Anderson, W.G. Wettability Literature Survey, Part 6: The Effects of Wettability on Waterflooding, JPT (Dec. 1987) 1605–22.
4. Blake, T.D. Investigation of Equilibrium Wetting Films of n-Alkanes on α -Alumina, J.C.S. Faraday Trans., Series I (1975) 71, 192–208.
5. Brown, C.E., Neustadter, E.L. The Wettability of Oil/Water/Silica Systems with Reference to Oil Recovery. J. Cdn. Pet. Tech., 1980. 19, 100–10.
6. Buckley D. C., K. Takamura, N.R. Morrow Influence of Electrical Surface Charges on the Wetting Properties of Crude Oils – SPE, New Mexico Petroleum Recovery Research Center, SPE, New Mexico Petroleum Recovery Research Center. SPE 16954.
7. Chan, D., Healy, T.W., White, L.R. Electrical Double Layer Interactions Under Regulation by Surface Ionization Equilibria Dissimilar Amphoteric Surfaces, J.C.S. Faraday Trans. 1976, No. 72, 2844–65. 38.
8. Chow, R.S., Takamura, K. Electrophoretic Mobilities of Bitumen and Conventional Crude-in-Water Emulsions using the Laser Doppler Apparatus in the Presence of Multivalent Cations, – J. Colloid Interface Sci., 1988. 125, 212p.
9. Chow, R.S., Takamura, K. Effects of Surface Roughness of Latex Particles on Their Electrokinetic Potentials, – J. Colloid Interface Sci., 1988. P. 125, 226–36.

10. Cuiec, L. Wettability and Rock/Crude-Oil Component Interactions, paper presented at the 1986 Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, San Diego, Aug. 25–29.

11. Derjaguin, B.V., Kussakov, M. Anomalous Properties of Thin Polymolecular Films, – M. Acta Physicochim. URSS, 1939. 10, 153 p.

12. S.T. Dubey, SPE, and P.H. Doe Base Number and Wetting Properties of Crude Oils, – SPE, Shell Development Co. SPE 22598.

13. Gregory, J. Interaction of Unequal Double Layers at Constant Charge, J. Colloid Interface Sci., 1975. 51, P. 44–51.

14. Gregory, J. Approximate Expressions for Retarded van der Waals Interaction, J. Colloid Interface Sci., 1981. 83, 138–45.

15. Hall, A.C., Collins, S.H., Melrose, J.e. Stability of Aqueous Wetting Films in Athabasca Tar Sands, SPEJ, 1983. 249–58.

16. Harding, L.H., Healy, T.W. Electrical Double Layer Properties of Amphoteric Polymer Latex Colloids, J. Colloid Interface Sci., 1985. 107, 382–97.

17. Healy, T.W. et al. Nernstian and Non-Nernstian Potential Differences at Aqueous Interfaces, J. Electroanal. Chem. 1977. SO, 57–66.

18. Healy, T.W., White, L.R. Ionizable Surface Group Models of Aqueous Interfaces, Adv. Colloid Interface Sci., 1978. 9, 303–45.

19. Healy, T.W., Chan, D., and White, L.R. Colloidal Behavior of Materials with Ionizable Group Surfaces, Pure & Applied Chem, 1980. 52, 1207–19.

20. Hirasaki, G.I. Wettability: Fundamentals and Surface Forces, paper SPE 17367 presented at the 1988 SPEIDOE Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, April 17–20.

21. Hunter, R.I.: Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications, Academic Press, New York City, 1981. 282p.

22. Israelachvili, J.N. and Adams, G.E. Measurement of Forces Between Two Mica Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions in the Range 0–100 nm, J.C.S. Faraday Trans. 1, No. 74, 1978. P. 975–1001.

23. Morrow, N.R. A Review of the Effects of Initial Saturation, Pore Structure and Wettability on Oil Recovery by Waterflooding, North Sea Oil and Gas Reservoirs, I. Kleppe et al. (eds.) Graham and Trotman, London, 1987. 179–91.

24. Kyte, I.R., Nauman, V.O. Effect of Reservoir Environment on Water – Oil Displacements, JPT, Trans., AIME, 222. 1961. 579–82.

25. Kulkarni, R.D. and Somasundaran, P. The Effect of Aging on the Electrokinetic Properties of Quartz in Aqueous Solution, Proc., Symposium

on Oxides, Electrochemical Soc., R.S. Alwitt (ed.), The Electrochemical Society, New York City (1973) 31–44.

26. Levine, S., Mingsins, I., Bell, G.M. The Discrete Effect in Ionic Double-Layer Theory, *J. Electroanal. Chem.*, 1967. 13, 280–329.

27. van Lier, J.A., de Bruyn, P.L., and Overbeek, J.Th.G. The Solubility of Quartz, *J. Phys. Chem.*, 1960. 64, 1675–82.

28. Melrose, I.C. Interpretation of Mixed Wettability States in Reservoir Rocks, paper SPE 10971 presented at the 1982 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Sept. 26–29.

29. Mohanty, K.K., Davis, H.T., Scriven, L.E. Physics of Oil Entrapment in Water-Wet Rock, *SPE*, 1987. 113–28.

30. Morrow, N.R. and Harris, C.C. Capillary Equilibrium in Porous Materials, *SPEJ*, 1965. 15–24; *Trans., AIME*, 234.

31. Morrow, N.R., Lim, H.T., Ward, J.S. Effect of Crude-Oil-Induced Wettability Changes on Oil Recovery, *SPEFE*, 1986. 89–103.

32. Oshima, H., Healy, T.W., White, L.R. Approximate Analytic Expressions for the Electrophoretic Mobility of Spherical Colloidal Particles and the Conductivity of Their Dilute Suspensions, *J. C. S. Faraday Trans., Series 2*, 1983. 79, 1613–28.

33. Pashley, R.M. DL VO, Hydration Forces Between Mica Surfaces in Li⁺, Na⁺, K⁺ and Cs⁺ Electrolyte Solutions: A Correlation of Double Layer and Hydration Forces. With Cation Exchange Properties, *J. Colloid Interface Sci.*, 1981. 83. 531–46.

34. Pashley, R.M., Israelachvili, J.N. DLVO and Hydration Forces Between Mica Surfaces in Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ Chloride Solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 1984. 97, 446–55.

35. Rathmell, J.I., Braun, P.H., Perkins, T.K. Reservoir Waterflood Residual Oil Saturation from Laboratory Tests, *JPT*, 1973. 175–85; *Trans., AIME*, 255.

36. Salathiel, R.A. Oil Recovery by Surface Film Drainage in Mixed Wettability Rocks, *JPT*, 1973) 1216–24; *Trans., AIME*, 255.

37. Wang, F.H.L. Effect of Wettability Alteration on Water/Oil Relative Permeability, Dispersion, and Flowable Saturation in Porous Media, *SPE*, May 1988. 617–28.

38. Sharma, M.M., Wunderlich, R.W. The Alteration of Rock Properties Due to Interactions with Drilling Fluid Components, paper SPE 14302 presented at the 1986 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, Sept. 22–25.

39. Takamura, K., Chow, R.S. A Mechanism for Initiation of Bitumen Displacement from Oil Sand, *J. Cdn. Pet. Tech.*, 1983. 22, P. 22–30.

40. Takamura, K. and Chow, R.S. The Electric Properties of the Bitumen/Water Interface Part n. Application of the Ionizable Surface – Group Model, *Colloids & Surfaces*, 1985. P. 35–48.

41. Takamura, K., Chow, R.S., and Tse, D.L.: Prediction of Electrophoretic Mobilities and the Coagulation Behavior of Bitumen-in-Water Emulsions in Aqueous NaCl and CaCl₂ Solutions Using the Ionizable Surface Group Model, *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*, Y.A. Attia (ed.), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1987. 565–78.

Раздел IV

ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ НА НЕФТЕИЗВЛЕЧЕНИЕ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Введение в проблему

Состояние смачиваемости пласта влияет на коэффициент нефтеотдачи. Это широко известный факт. Одна из основополагающих работ, показывающих важность смачиваемости для процесса заводнения, была проведена Бакли и Левереттом еще в 1941 году. Однако характеристики смачиваемости, которые влияют на оптимальное значение извлечения нефти, являются предметом многолетних научных дискуссий [2]. В результате были опубликованы «оптимальные» значения нефтеотдачи для гидрофильных, нейтральных и гидрофобных пластов. Однако значения, полученные разными исследователями, сильно различались. Причины этих расхождений связаны со следующими факторами:

- 1) сложность в воспроизводстве состояния смачивания;
- 2) недостаток единых стандартных процедур для отбора керна, его хранения;
- 3) различные методы, принятые для описания состояния смачивания, и свойственные им ограничения;
- 4) тот факт, что совокупность других пород пласта и свойств жидкости, вдобавок к состоянию смачивания в пласте, также влияют на коэффициент нефтеотдачи.

При изучении влияния смачиваемости на нефтеотдачу принципиальное значение приобретает достоверность определения смачиваемости пласта на этапе обоснования систем разработки залежей и планирования технологий повышения нефтеотдачи пластов.

Согласно исследованиям, изменение гидрофильности приводит либо к снижению, либо к повышению коэффициента нефтеотдачи, отражая диапазон возможных изменений смачиваемости. Трудность в измерении состояния смачивания пласта на месте залегания вынуждает производить измерения на поверхности, используя образцы керна. Однако состояние смачивания образцов керна может быть изменено по сравнению с природным состоянием на месте залегания.

Специальный анализ керна для определения смачиваемости необходим для получения результатов исследований в целях успешной разработки залежи [8]. Определение смачиваемости пласта и кривых относительной фазовой проницаемости – сложная задача. Основной вопрос – возможно ли в лабораторных условиях создать такое же распределение поверхностных свойств и распределения внутривещных фаз, как в природных пластах?

Основные этапы решения этой задачи следующие: извлечение керна; обработка и хранение керна; очистка керна; восстановление природной смачиваемости керна до адекватных значений и структуры водонасыщения; измерение смачиваемости; моделирование фильтрации при заводнении и определение функций относительных фазовых проницаемостей. Традиционный анализ керна для определения смачиваемости устарел и требует обновления. В настоящее время ведется работа по изменению существующих стандартов в этой области.

Отбор керна из пласта. Изменение природной смачиваемости керна происходит во время резки, наплавки и последующей обработки по ряду причин: загрязненность жидкости, воздействия температуры и давления на смачиваемость (осаждение асфальтенов или выпадение парафина), окисление нефти кислородом воздуха, сушка керна, влияние снижения давления на природную водонасыщенность.

Когда отбирается керн на водной основе или основе буровых растворов, акцент делается на использование так называемых мягких растворов, так как твердые частицы из бурового раствора осаждаются в основном на поверхности керна, а изменение водо-

насыщенности происходит в результате промывки фильтратами. Раньше исследования были направлены в основном на выявление состава буровых флюидов, не изменяющих природную смачиваемость керна. Однако в последние годы большое внимание уделяется изменениям смачиваемости в нефтенасыщенных кернах с гетерогенным типом смачиваемости.

Считается, что отбор керна с использованием буровых растворов на нефтяной основе с низким содержанием воды имеет явное преимущество при определении смачиваемости, т.к. природная водонасыщенность керна остается неизменной. Однако растворы на нефтяной основе могут гидрофобизировать керн. Расширение использования растворов на нефтяной основе привело к тому, что особое внимание уделяется проблемам очистки керна и восстановлению его природной смачиваемости в лабораторных условиях. Вундерлих дал подробный обзор различных вариантов и сравнений при отборе керна с сохраненными значениями природной смачиваемости.

Хранение керна. Обычно проходит много времени между отбором керна и его исследованием, в течение которого свойства керны должны быть сохранены для изучения. Керны обычно хранят в фильтратах бурового или солевого растворов. При этом керны защищены от влияния кислорода, испарения, попадания света и резких колебаний температуры. Неконсолидированный керн, как правило, подвергается замораживанию. При исследовании смачиваемости хранящиеся керны называют свежими, хотя переход к их изучению может происходить через несколько лет после их отбора.

Очистка керна. Целью очистки керна с помощью растворителей или при помощи экстракции является удаление всех органических соединений без изменения основной структуры пустотного пространства породы. В настоящее время опробован широкий спектр составов растворителей и их комбинаций. Обычно растворители подбираются, исходя из свойств природной нефти и типа коллектора, однако эти процедуры не стандартизированы.

Традиционно в исследованиях используются очищенные полностью водонасыщенные керны с измененными параметрами смачиваемости. Эти керны не адекватны структуре природной смачиваемости. Например, достижение фиксированного индекса Амотта при фильтрации природной нефти не гарантирует достижения природной структуры смачиваемости. Более надежная проверка удаления адсорбированных углеводородов (гидрофилизации керна) производится посредством определения параметров измерения самопроизвольной пропитки при фиксированных объемах вытесненной нефти.

Изначальной целью очистки керна являлось создание высокой водонасыщенности и гидрофильности для сопоставимости экспериментов. Последующие исследования, такие, как определение относительной фазовой проницаемости, выполняются с солевым раствором и очищенной нефтью. В последнее время растёт понимание того, что создание условий высокой водонасыщенности керна не является вполне достаточным для определения его смачиваемости, так как указанная обработка керна – это только первый шаг в процедуре восстановления природной смачиваемости образца.

Восстановление природной смачиваемости коллектора. В процедурах восстановления смачиваемости целью является восстановление природного типа и структуры смачивания коллектора посредством воздействия на него пластовой нефтью. Признание большой важности структурной смачиваемости пласта обусловило особое внимание к процедурам восстановления смачиваемости «старых» образцов керна.

Важным шагом в восстановлении смачиваемости керна является создание водонасыщенности керна (S_{wi}), соответствующей пластовой. Это требует достоверных сведений о природной водонасыщенности пласта и способе ее воссоздания в лаборатории. Определение истинной реликтовой водонасыщенности коллектора является сложной самостоятельной задачей. Необходимая степень водонасыщения достигается фильтрацией при высоком давлении или посредством центрифугирования. Керна

промывается природной нефтью и затем выдерживается при пластовой температуре в течение 1–4 недель. Целью процесса «старения» является восстановление состояния равновесия адсорбции между коллектором и нефтью, которое было создано природой в течение геологического времени.

При восстановлении природной смачиваемости могут возникать большие сложности. Опираясь на ключевые параметры формирования структурной смачиваемости, можно добиться большей надежности в восстановлении природной смачиваемости керна.

Сравнение результатов, показанных при исследовании свежих и восстановленных кернов. Основной проблемой при определении смачиваемости керна является то, что нет надежного способа проверки достоверности результатов. Сравнение результатов свежих кернов и аналогичных кернов в восстановленном состоянии показывает, что одинаковые керны дают похожие результаты. Наилучшим свидетельством того, что результаты действительны, является то, что два набора данных будут близки по значениям. Если такового не наблюдается, всевозможные причины следует искать в выборе набора данных.

Измерение относительной проницаемости. После получения образцов керна и жидкостей из пласта, особое внимание уделяется поддержанию или восстановлению пластовых условий, лабораторные испытания проводятся с целью получения измерений относительной проницаемости. Эти измерения используются в гидродинамическом моделировании для получения прогнозов добычи.

Наиболее часто используемый и удобный метод для измерения относительной проницаемости – это нестационарный метод. Этот метод был разработан и применен для гидрофильных систем. В настоящее время широко признано, что такой подход нельзя использовать при имитации условий промежуточной или смешанной смачиваемости. Однако если тесты проводятся в пластовых условиях, то аномальные результаты могут быть обусловлены влиянием капиллярных концевых эффектов. Выявленные

причины аномального заводнения моделируемого керна могут быть использованы для корректировки фильтрационных экспериментов. Существует множество доказательств, что концевые эффекты для заводненных пластов со смешанной смачиваемостью могут быть невыраженными. Для проверки влияния концевых эффектов проводятся измерения насыщения керна методом поглощения или с помощью сканирующего микроскопа, что обеспечивает надежность проведения экспериментов.

Пластовая смачиваемость и удельное электрическое сопротивление. Электрический каротаж является наиболее широко используемым методом выявления нефтегазоносных интервалов в скважине. Стандартные методы изучения основаны на взаимосвязях нефтенасыщенности с удельным электрическим сопротивлением, которые получаются при измерениях в солевых растворах обработанных кернов. Как правило, в этих экспериментах воздух является ненасыщенной фазой. Эти измерения соответствуют условиям очень высокой водонасыщенности. Большинство исследований влияния смачиваемости на сопротивление показали рост сопротивления с уменьшением водонасыщенности. Однако большинство этих экспериментов проводились для систем, в которых изменение смачиваемости было вызвано искусственным путем, например, обработкой кернов силаном.

Практическим решением, обычно предлагаемым для определения смачиваемости, является измерение и анализ относительной проницаемости и других параметров для гидродинамического моделирования при условиях, соответствующих пластовым. Однако неполное понимание механизмов смачиваемости при таком подходе и высокая затратность получения экспериментальных данных накладывают определенные ограничения. Еще более серьезной проблемой является невозможность проверить достоверность полученных данных. Большое внимание уделяется смешанной смачиваемости систем и использованию сканирования для получения прямых измерений распределения жидкостей и газов и выявления неопределенностей в измерениях относительной проницаемости. Интерпретация кривых относительной проницаемости, в плане по-

ведения и распределения жидкости, по-прежнему остаётся довольно примитивной. Правило большого пальца, широко используемое в интерпретации влияния смачиваемости на поведение относительной проницаемости, следует использовать с осторожностью. Механистические расчёты влияния смачиваемости на капиллярное давление, распределение жидкостей и газов и хранение нефти обеспечивают прямой подход к пониманию взаимодействия между смачиваемостью и геометрией пор и являются логической отправной точкой для разработки более полного понимания физики относительной проницаемости.

Накопленный опыт определения смачиваемости показывает, что значительное количество анализируемых объектов демонстрирует не гидрофильную характеристику смачиваемости (табл. 7.1).

Таблица 7.1

**Распределение в коллекторе смачиваемости
в зависимости от значений краевого угла**

Характер смачиваемости	Краевой угол (°)	Песчаный коллектор	Карбонатный коллектор	Всего пластов
Гидрофильный	0–75	13	2	15
Промежуточный	75–105	2	1	3
Гидрофобный	105–180	15	22	37
Количество пластов (ед.)	–	30	25	55

В экспериментах использовался наступающий краевой угол смачивания для воды при определении смачиваемости 55-ти нефтяных пластов. В этой процедуре обескислороженный синтетический пластовый раствор и мертвое анаэробное сырье нефти испытывались на кристаллах кварца и кальцита при пластовой температуре. При значении краевого угла, измеренном по воде, от 0° до 75° (0–1,3 рад) – система гидрофильна, от 75° до 105° (1,3–1,83 рад) – с промежуточной смачиваемостью и от 105° до 180° (1,03–3,14 рад) – гидрофобная. Как показано в табл. 7.1, 37 исследованных пластов были отнесены к гидрофобным, 3 имели про-

межуточную смачиваемость, 15 были гидрофильными. Большая часть гидрофобных пластов была слабо гидрофобной с краевым углом $120\text{--}140^\circ$ ($2,1\text{--}2,4$ рад). Из карбонатных пластов 8% были гидрофильными, 8% имели промежуточную смачиваемость и 84% были гидрофобными.

Как следует из табл. 7.1, смачиваемость рассмотренных объектов менялась в широких пределах. Такой результат вызывает необходимость специального анализа и учета влияния смачиваемости на разработку.

Глава 7. Влияние смачиваемости на заводнение пластов

Заводнение является вторичным методом извлечения нефти, при котором вода нагнетается в продуктивный пласт для добычи дополнительного количества нефти, которое осталось в пласте после первичного извлечения. Заводнение – это наиболее широко применяемый метод для лучшего извлечения нефти; более половины нефти в США добывается именно этим способом. Во всем мире похожие соотношения по этому показателю.

Когда заводнение применяется в гидрофильных системах, вода впитывается в более мелкие поры из-за благоприятных капиллярных сил, и нефть вытесняется в более крупные поры. Процесс вытеснения происходит таким образом, что водная фаза сохраняет довольно равномерный фронт, и только нефтяная фаза движется впереди фронта. Из-за преимущественного смачивания породы водой, нефть вытесняется и движется впереди воды, которая перемещается вдоль стенок пор. В некоторый момент времени суженная часть нефти оказывается нестабильной и отделяется от основной нефти, в результате образуется сферическая глобула нефти, оставшаяся в центре поры (рис. 7.1) [45]. После чего нагнетаемая вода блокирует нефть. Почти вся оставшаяся нефть неподвижна. Защемленная остаточная нефть представляет собой маленькие сферические глобулы в центре более крупных пор и более крупные нефтяные участки, расположенные внутри множества пор, окру-

женных водой. В гидрофобных системах расположение воды и нефти противоположное. Заводнение в гидрофобных породах обычно менее эффективно, чем в гидрофильных породах. После начала заводнения вода образует непрерывные каналы и языки по центрам крупных пор, проталкивая нефть впереди себя (рис. 7.2). Нефть затем остается в мелких порах и трещинах. Обычно в гидрофобных пластах оставшаяся нефть оказывается в виде пленок вокруг поверхности пород, в суженных порах и крупных кавернах, где она окружена водой из-за образования непрерывных каналов и языков воды в центрах пор. Эти языки могут, в конце концов, соединиться между собой, заблокировав нефть.

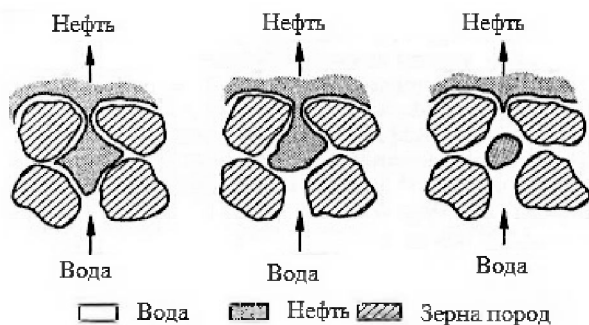


Рис. 7.1. Замещение нефти при заводнении водой в гидрофильных породах [45]

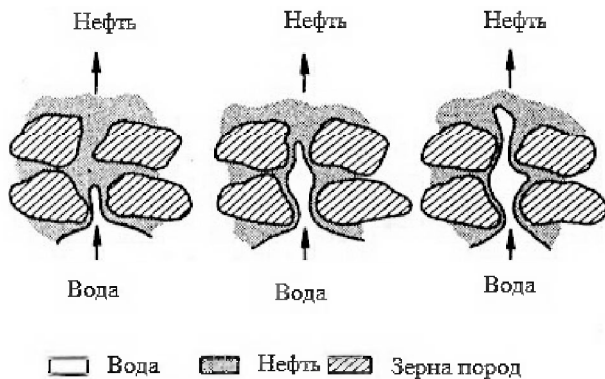


Рис. 7.2. Замещение нефти при заводнении водой в гидрофобных породах [45]

7.1. Смачиваемость и относительная проницаемость

Давно известно, что смачиваемость является главным определяющим фактором коэффициента нефтеотдачи при заводнении [1]. Вдобавок, нефтеотдача при заводнении определяется относительными проницаемостями нефти и воды, которые являются неявными функциями смачиваемости [3]. На практике наиболее широко принятый метод учета влияния смачиваемости при заводнении – это измерение относительных фазовых проницаемостей на образцах керна из продуктивного пласта, при этом используются пластовые флюиды при пластовых термобарических условиях.

7.1.1. Смачиваемость и относительная проницаемость в однородно смачиваемой среде

Как отмечалось, уже давно известно, что смачиваемость является основным фактором, определяющим эффективность добычи при заводнении [13; 16; 20; 44; 43]. Кроме того, добыча при заводнении контролируется относительной проницаемостью по воде и нефти, которая является неявной функцией смачиваемости. На практике общепринятым методом учета эффектов смачиваемости является измерение относительной проницаемости на образцах керна пласта с использованием пластовых флюидов при пластовых температуре и давлении [10, 21].

Однородно смачиваемая среда представляет собой систему, где смачиваемость всей поверхности однородна, то есть это гидрофобная, гидрофильная или промежуточная среда. В зависимости от способа нормировки кривой относительной проницаемости форма кривой может отличаться от подобной кривой при аналогичном сочетании флюидов так же, как и при изменениях смачиваемости [6]. Нормировка кривой относительной проницаемости достигается за счет использования проницаемости по рассолу/воздуху или эффективной проницаемости породы по нефти при остаточной водонасыщенности. В нашей работе поня-

тия «водонасыщенность порового объема», «погребенная водонасыщенность» и «остаточная водонасыщенность» являются одним и тем же понятием, поэтому они используются попеременно. Известно, что эффективная проницаемость нефти уменьшается, когда керн становится гидрофобным. Также было показано, что так как керн становится более гидрофобным, кривые относительной проницаемости унифицируются на начальное водонасыщение с результатами абсолютной проницаемости при снижении фазовой проницаемости по нефти [22]. Там, где кривая относительной проницаемости унифицируется с эффективной проницаемостью нефти, влияние смачиваемости, наблюдаемое в предыдущем случае (унификация проницаемости), факторизуется так, что кривые начинаются в одной и той же точке независимо от изменений смачиваемости [14].

Рисунки 7.3 (а, б) показывают зависимость относительных проницаемостей нефти и воды от смачиваемости. Они иллюстрируют относительную проницаемость (в полулогарифмическом масштабе) нефти и воды при впитывании в песчанистом керне. В эксперименте смачиваемость нефтью была получена в результате использования растворимого в нефти поверхностно-активного вещества. Измерение угла смачивания было использовано для описания состояния смачивания керна. Базовые проницаемости для обоих рисунков были определены как эффективные проницаемости нефти при погребенной водонасыщенности. Из рисунка 7.3.а видно, что относительная проницаемость нефти выше при небольшой смачиваемости водой ($\theta=47^\circ$), чем при сильной смачиваемости нефтью ($\theta=180^\circ$).

Наблюдаемый гистерезис кривых относительных проницаемостей совпадает с пониманием распределения насыщенности для различных состояний смачиваемости.

Из-за того, что нефть удерживается в порах (для $\Theta=180^\circ$) капиллярными силами, гораздо проще вытеснить водную фазу, чем нефтяную в данном случае. Обратная ситуация наблюдается также для сильно смачиваемой водой системы. Изменение зависимости относительной проницаемости от смачиваемости, показан-

ное на рисунке 7.3а, также проиллюстрировано на рисунке 7.3б. Было замечено, что для любого значения водонасыщенности выше водонасыщенности порового объема, относительная проницаемость воды уменьшается с увеличением смачиваемости водой. Когда водонасыщенность 60%, относительная проницаемость воды 4%, тогда как нефти – 11% для хорошо смачиваемых водой пород (краевой угол смачивания равен 0). Для хорошо смачиваемых нефтью пород, с краевым углом смачивания 180° , относительная проницаемость воды при том же росте насыщенности увеличивается от 10 до 40%, тогда как для нефти почти равна нулю. Смысл в том, что при более высоких значениях краевого угла (когда порода становится постепенно более смачиваемой нефтью), проводимость воды в пластовой породе выше, чем нефти и, по существу, извлечение нефти должно быть менее эффективным в хорошо смачиваемых нефтью, чем в хорошо смачиваемых водой пластах.

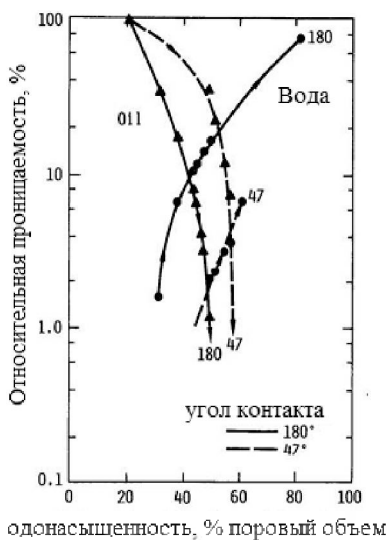


Рис. 7.3(а). Относительные проницаемости для двух состояний смачиваемости [43]

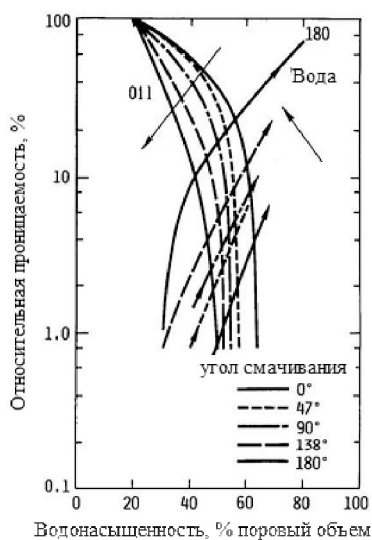


Рис. 7.3(б). Относительные проницаемости для интервала состояний смачиваемости

Morrow et al. [38] изучили влияние изменения смачиваемости на установившуюся относительную фазовую проницаемость воды и нефти. Их исследования проводились в гидрофильных, нейтральных и гидрофобных породах. Изменения смачиваемости были достигнуты с помощью использования различных концентраций октановых кислот в нефти. Они пришли к выводу, что относительная фазовая проницаемость воды увеличивается с усилением гидрофобности, а нефти наоборот уменьшается. Также заметили, что с ростом смачиваемости нефтью их пересечение происходит при более низких значениях водонасыщенности.

Mungan [40] измерил нестационарные относительные проницаемости кернов из тефлона и сообщил, что соотношение относительных проницаемостей (вытесняющей к вытесненной фазе) почти перпендикулярное и длится в течение короткого интервала значений насыщенности, когда смачивающая фаза вытесняет несмачивающую. Затем он пришел к выводу, что обратная ситуация получается, когда несмачивающая фаза вытесняет смачивающую. В данном случае соотношение относительных проницаемостей сравнительно выше и длится при большем интервале значений насыщенности.

Известная из научных публикаций зависимость кривых относительной проницаемости от изменений смачиваемости подтверждается многими исследованиями [31; 32; 40]. Однако However, McCaffery et al. [32] заметили, что относительная проницаемость не зависит от изменений смачиваемости при сильно влажных условиях, и что большие изменения происходят только когда смачиваемость системы близка к нейтральной. К похожим выводам пришли и другие авторы: Morrow et al. [35; 36] – которые сообщили об изменениях кривых капиллярного давления с изменением смачиваемости. Однако полученные результаты Owen and Archer [43] противоречат этому, так как они наблюдали только изменения кривых относительных проницаемостей при изменении краевого угла смачивания от 0° до 47° . Наблюдаемые изменения поведения относительной проницаемости (рис. 7.3) говорят о возможности выявления взаимной зависимости относительной

проницаемости и смачиваемости для гомогенного типа смачиваемости. Обоснование такой взаимозависимости помогло бы определять тип смачиваемости по виду кривых относительных проницаемостей. Однако до настоящего времени не придумано соотношений, несмотря на предложенные руководства для оценки состояний смачивания. В заключение уместно представить приближенный подсчет Крейга (Craig's Rule of Thumb) [18] для определения смачиваемости из анализа кривых относительных проницаемостей для систем с высокой степенью водонасыщения. Приближенный подсчет представлен в таблице 7.2. Следует отметить, что другие факторы: форма пор, начальная водонасыщенность, распределение пор по размерам и связность пор – также влияют на форму кривых относительных проницаемостей [6, 9]. Morgan and Gordon [39] продемонстрировали данный факт, измерив относительные проницаемости в чисто гидрофильных ядрах, и сообщили о значительных различиях между этими показателями для ядер с большими, хорошо связанными порами, и с более мелкими, менее связанными порами. Caudle et al. [17] заметили, что кривые относительных проницаемостей, полученные на гидрофильном песчанике, зависят от начальной водонасыщенности. Изменения значений начальной водонасыщенности влияют на формы и размещение кривых. Поэтому интерпретация смачиваемости породы при использовании приближенного подсчета Крейга (Craig's Rule of Thumb) [18] должна быть дополнена там, где это возможно, другими измерениями смачиваемости, менее чувствительными к «помехам» (то есть другим факторам, которые также влияют на форму кривых относительных проницаемостей, как было описано выше).

7.1.2. Смачиваемость и относительная проницаемость в неравномерно увлажненной среде

В случае смешанной смачиваемости вода и нефть могут самопроизвольно поглощаться при высоких значениях нефте- и водонасыщенности соответственно. Особенность смешанно-смачи-

ваемого пласта – части поверхностей пород (обычно бóльшие поровые пространства) преимущественно гидрофобны, в них нефти находятся в виде пленок, тогда как остальные части (мелкие поры и зоны контактов зерен, устья пор) преимущественно гидрофильны. Для смешанно-смачиваемых систем относительная проницаемость нефти достаточно высока даже при низкой нефтенасыщенности. На рисунке 7.4 показаны данные относительных проницаемостей для кернов песчаника Вегеа до и после так называемой «Dri-Film» обработки [51].

Таблица 7.2

Приближенный подсчёт Крейга для определения смачиваемости по кривым относительных проницаемостей [18]

	Гидрофильная порода	Гидрофобная порода
Водонасыщенность порового объема	Обычно больше 20–25% порового объема	Обычно больше 15% порового объема. Часто меньше 10%
Насыщенность, когда относительные проницаемости воды и нефти равны	Больше 50% водонасыщенности	Меньше 50% водонасыщенности
Относительная проницаемость воды при максимальной водонасыщенности; на основе эффективной проницаемости нефти при водонасыщенности порового объема	Обычно меньше 30%	Ближе 50% и с достижением 100%

«Dri-Film» – это полимер кремния, используемый для уменьшения смачиваемости пород водой, а также для достижения желаемого смешанно-смачиваемого поведения. Полагают, что использование полимеров кремния для изменения смачиваемости приведет к ее неравномерности из-за преимущественно смещенной адсорбции реагентов на породе. Обе серии кривых на рисунке 7.4 были получены при неустановившемся методе для определения относительных проницаемостей. Из рисунка видно, что при связной водонасыщенности проницаемость нефти растет

сильнее, чем относительная проницаемость воды с увеличением смачиваемости водой (из-за обработки «Dri-Film», в результате которой керн становится гидрофобным). Данный результат противоположен тому, который был получен в системах с однородной смачиваемостью, где относительная проницаемость нефти снижается с увеличением смачиваемости нефтью.

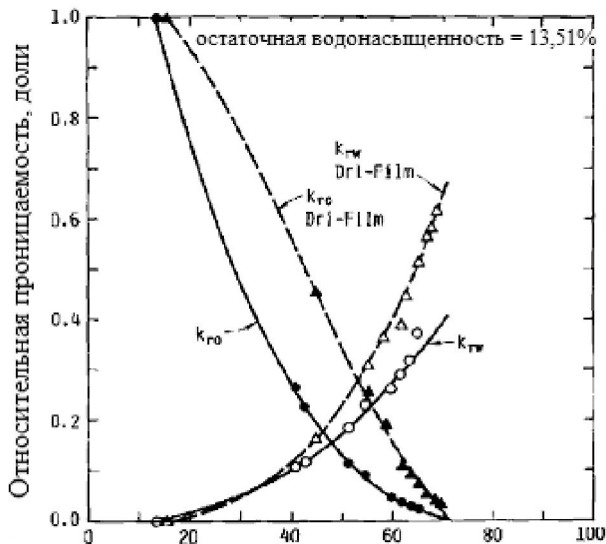


Рис. 7.4. Кривые относительных проницаемостей для песчаников Berea до и после обработки «Dri-Film» [51]

Wang et al. [50] исследовали влияние изменения смачиваемости на относительные проницаемости нефти и воды, используя керны песчаников Berea и Loudon. Керны песчаника Loudon были изначально смешанно-смачиваемые, а затем превращены в гидрофильные, тогда как смешанная смачиваемость была достигнута в гидрофильных ядрах песчаника Berea с помощью окисления природной нефти из Loudon. Измерение относительных проницаемостей при установившемся режиме было выполнено благодаря принципу, описанному в работе Braun and Blackwell [15]. Они сравнили относительные проницаемости при впитывании ядер песчаника Berea до и после окисления и обнаружили существенные отличия

при высоком значении водонасыщенности $>50\%$. Они сообщили, что окисленные керны песчаника Berea имеют остаточную нефтенасыщенность, равную 17% , тогда как естественные керны показали значение, равное 47% . В конечный период относительная проницаемость воды была 35% в окисленных кернах и $3,4\%$ – в естественных. Для водонасыщенности ниже 50% параметры относительных проницаемостей были похожими. Те же исследования были проведены на кернах песчаника Loudon, где в конечный период относительная проницаемость воды снизилась с 20% для смешанно-смачиваемого состояния до $7,8\%$ для гидрофильных пород. Было похожее снижение значений относительной проницаемости нефти в конечный период с 82% до 63% .

Richardson et al. [46] исследовали поведение соотношения относительных проницаемостей на кернах в естественных состояниях и очищенных кернах из East Texas Woodbine, измеряя относительные фазовые проницаемости нефти и воды при неустановившемся режиме. Они заметили, что поведение керна в экспериментах после очистки отличалось от того, которое было в однородно смачиваемой системе. В однородно смачиваемых системах соотношение относительных проницаемостей (смачивающая фаза замещает несмачивающую) при заданной водонасыщенности было наименьшим для гидрофильных систем, и большее количество кривых гидрофобных систем были расположены слева от кривой для гидрофильной системы. То есть было численно большее соотношение относительных проницаемостей при той же водонасыщенности. Однако они заметили, что кривая гидрофильной системы была расположена слева от кривой в естественном состоянии. Заводнение керна в естественном состоянии привело к очень низкому значению остаточной нефтенасыщенности (ОН), которое изменяется от 2% до 12% порового объема, тогда как результаты извлеченного керна (гидрофильного) оказались равными 30% . Данное исследование рассматривало смешанно-смачиваемое состояние кернов в естественном состоянии.

Другие исследователи [23; 47] измеряли отношение относительных проницаемостей (k_w/k_o) в незначительно смачиваемых

системах, используя обработанные/необработанные пески или крошки стекла/тефлона для имитации незначительно смачиваемого состояния. Главный результат исследований – изменения отношений относительных проницаемостей с увеличением от 0 до 1 (или снижением от 1 до 0) долей пород, смачиваемых нефтью, похожи на изменения, наблюдаемые при смене смачиваемости пород однородно смачиваемых кернов.

7.2. Влияние микроструктурной смачиваемости на характеристики заводнения

Для нефтегазопромысловой практики характерно, что фазы, фильтрующиеся в реальных пластах (нефть, природный газ, вода, конденсат, технологические жидкости), не являются инертными по отношению к скелету пласта. Они активно взаимодействуют с твердой фазой и с другими фазами пласта. Поэтому вместо абсолютной проницаемости, характеризующей фильтрационную способность пласта для «инертной» фазы, не взаимодействующей со скелетом породы, должна рассматриваться фазовая проницаемость при полной насыщенности пористой среды данным флюидом K_{ϕ} .

Значения коэффициентов фазовой проницаемости K_{ϕ} зависят от значений коэффициентов абсолютной проницаемости, поскольку и та, и другая проницаемости определяются структурой порового пространства, но величины этих коэффициентов различны, так как фазовая проницаемость определяется существенно более обширным набором параметров, чем абсолютная проницаемость. Взаимосвязь коэффициентов фазовой (K_{ϕ}) и абсолютной (K_0) проницаемостей может быть представлена в виде

$$K_{\phi} = K_0 \cdot F,$$

где F – функция взаимодействия фильтрующихся фаз со скелетом пласта, характеризующая степень изменения проницаемости для конкретной пары флюид/порода при фиксированном характере физических полей.

На гидрофобной поверхности скелета возникает структура с ориентацией диполей воды параллельно поверхности. Эффект упорядоченной ориентации распространяется на значительные расстояния (является дальнедействующим). Такая структура приводит к уменьшению плотности воды вблизи стенок пор и повышает подвижность молекул в тангенциальном направлении к внутрипоровой поверхности скелета. Это интерпретируется как снижение вязкости граничных слоев воды. Этот эффект проявляется как скольжение воды по гидрофобной подложке. Подобные эффекты могут приводить к росту фазовой проницаемости по воде.

Для гидрофильной поверхности ситуация обратная. Имеет место повышение плотности и снижение тангенциальной подвижности молекул в слое толщиной несколько нанометров. Это интерпретируется как рост вязкости граничных слоев воды. В капиллярах эффект увеличения вязкости воды зависит от радиуса капилляра (т.е. от соотношения свободного объема и объема связанной воды). С уменьшением радиуса капилляра средняя вязкость воды растет. На математических сеточных моделях пористых сред было смоделировано влияние изменения вязкости в пористых образцах в зависимости от смачиваемости образца. На рис. 7.5 показано, что изменение значений фазовых проницаемостей при 100% заполнении порового объема флюидом, отнесенных к абсолютной проницаемости ($F = K_f/K_o$), зависит от величины площади смачиваемой поверхности (OPSP) и структуры смачиваемости (диапазона смачиваемых пустот). Причем при несмачиваемой пористой среде F может быть значительно больше 1. Влияние типа смачиваемости на фазовую проницаемость необходимо учитывать при прогнозе показателей разработки в сложно-построенных пластах.

В промысловой практике обычно делался акцент на эффектах занижения фазовой проницаемости по отношению к абсолютной. Обратный эффект ранее никогда не рассматривался. В то же время для относительной фазовой проницаемости при неполном заполнении порового пространства фильтрующей известны экспериментальные данные, демонстрирующие аналогичный эффект

(рис. 7.6) [3], (рис. 7.7) [4]. Видно, что при малых значениях водонасыщенности фазовая проницаемость по нефти может существенно превышать значение абсолютной проницаемости. Этот эффект может быть успешно использован при добыче нефти повышенной вязкости.

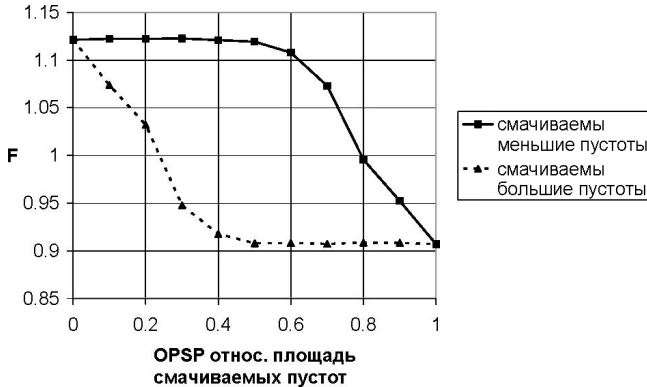


Рис. 7.5. Влияние структуры смачивания на приведенную величину фазовой проницаемости при 100% заполнении порового объема флюидом

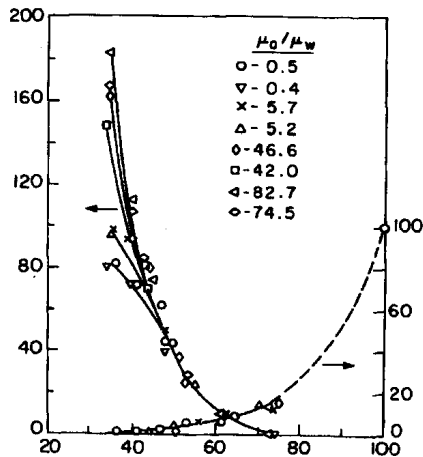


Рис. 7.6. Зависимости относительных фазовых проницаемостей от насыщенности порового объема смачивающей фазой для низкопроницаемого песчаника при различных значениях параметра μ_o/μ_w . (Odeh, 1959)

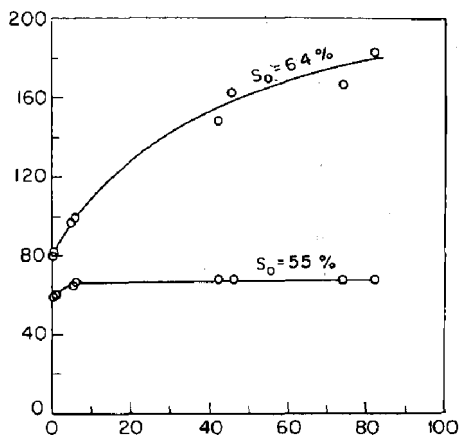


Рис. 7.7. Зависимость относительной фазовой проницаемости по нефти при двух различных значениях нефтенасыщения ядра (*Danis, Jacquin, 1983*).

7.2.1. Влияние микроструктурной смачиваемости на относительную фазовую проницаемость

Относительные фазовые проницаемости (ОФП) обычно определяются на экстрагированных ядрах, которые являются равномерно гидрофильными. Влияние микроструктурной смачиваемости на ОФП не исследовано. На рис. 7.8 даны ОФП для микроструктурно-смачиваемого коллектора. Микроструктура соответствует пластам ЮК 10–11 Талинской площади Красноленинского месторождения.

Для коллекторов пластов ЮК 10–11 характерно наличие 4 типов фазовых проницаемостей по вытесняющей воде, меняющихся от выпуклого до вогнутого. Получение того или иного типа ОФП зависит от того, какой элемент структуры пустотного пространства: проводящие капилляры (малые пустоты) или крупные поры являются смачиваемыми водой.

Приведенные фазовые проницаемости по воде и нефти.
Образец № 41-б, частично смачиваемый $OPSP=0.5$

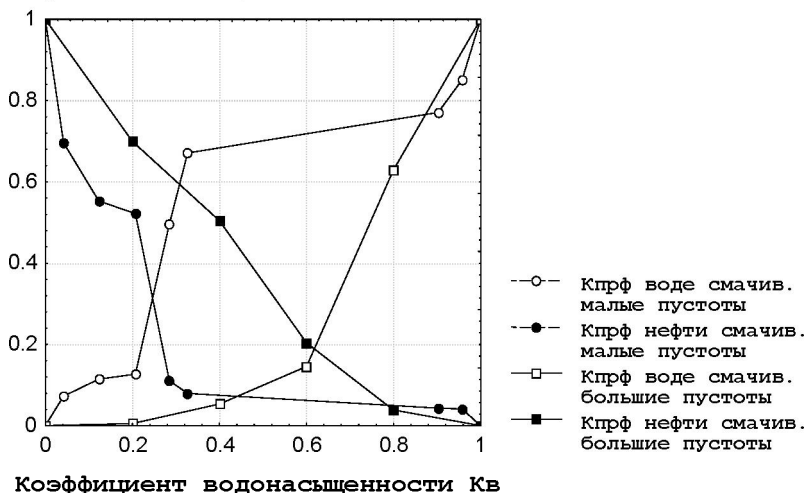


Рис. 7.8. Влияние структуры смачивания на относительные фазовые проницаемости

7.3. Смачиваемость и движение водной фазы при заводнении

Как было замечено, нефть обычно занимает более крупные поры в гидрофильных пластах, тогда как вода – мелкие поры. Градиент давления, необходимый для замещения воды из пласта, таким образом, выше, чем тот, который необходим для замещения нефтяной фазы из-за высоких капиллярных сил. Поэтому увеличение водной фазы отражается на росте эффективной проницаемости нефти и спаде эффективной проницаемости воды. Из вышесказанного следует: если свойства другой породы и флюида остаются постоянными, извлеченная нефть в любой момент времени будет выше в гидрофильном пласте, чем гидрофобном. Оценка эффективности вытеснения при заводнении проведена с помощью анализа кривой движения отдельных фаз. Тогда, когда составлено уравнение движения отдельных фаз с идеализированными свойствами, возможна оценка, с определенными погрешно-

стями, связанными с распределением насыщенностей при вытеснении водой, а также с влиянием состояния смачивания на форму и местоположение кривой. Выражение для кривой движения отдельной фазы f_w представлено ниже (7.2).

$$f_w = \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{k_{ro}}{k_{rw}} \right) \left(\frac{\mu_w}{\mu_o} \right)} \right]_{S_w} \quad (7.2)$$

где f_w – фазовое движение воды, k_{ro} , k_{rw} – относительные проницаемости нефти и воды соответственно, μ_o , μ_w – вязкости нефти и воды соответственно, S_w – водонасыщенность.

В такой упрощенной форме уравнение движения фаз является показателем количества воды, которая добывается вместе с нефтью в любой момент времени. Уравнение 7.2 показывает, что это количество зависит от отношений вязкости и относительных проницаемостей. Так как относительная проницаемость неявная функция смачиваемости и явная функция насыщенности, то фронт вытеснения зависит также от состояния смачивания пласта. Следовательно, при постоянных значениях соотношений вязкостей нефти и воды, объем движущейся фазы зависит неявно от наблюдаемого в пласте состояния смачивания. На рисунке 7.9 [51] показано это отношение между кривой движения фазы и смачиваемости. Состояние смачивания было определено с помощью краевого угла смачивания, и соотношение вязкостей нефти и воды оставалось постоянным на уровне 25.

Кривая движения фаз для гидрофобного пласта более крутая и имеет более длинный «хвост» по сравнению с гидрофильным пластом. Поэтому фронт вытеснения и средняя насыщенность позади фронта более высокая для смачиваемых водой систем ($\theta=47^\circ$), чем для хорошо смачиваемых нефтью систем ($\theta=180^\circ$). Смысл в том, что больше нефти будет добыто в гидрофильном пласте по сравнению с гидрофобным пластом. Другой важный вывод, который можно сделать по рисунку 7.9 [51]: несмотря на то, что суммарные добычи обеих систем, в конечном счете, будут

одинаковыми, извлечение в гидрофобном пласте после достижения фронта вытеснения будет связано с добычей большого количества воды из-за длинного «хвоста». В конечном счете, невыгодные показатели в экономике заставят снизить предельную добычу. Если определим среднее значение водонасыщенности за фронтом вытеснения как \bar{S}_{wBT} , водонасыщенность погребенной водой как \bar{S}_{wi} , тогда насыщенность вытесненных углеводородов на фронте вытеснения определяется как $\bar{S}_{wBT} - \bar{S}_{wi}$.

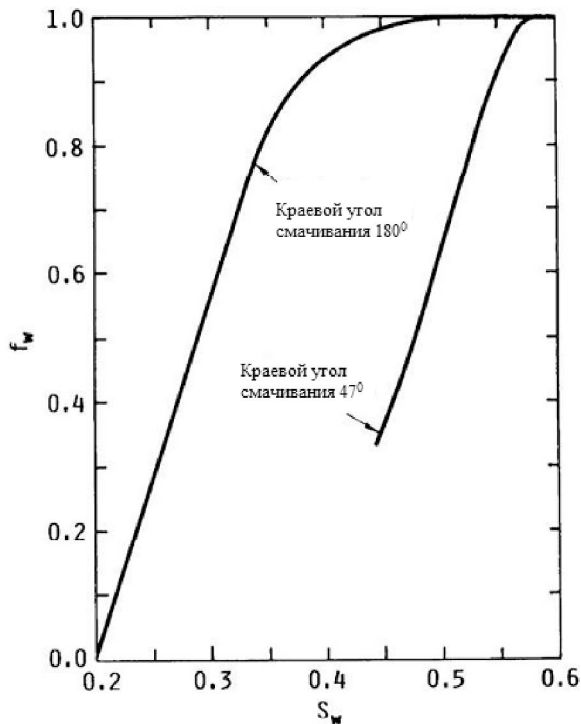


Рис. 7.9. Кривые движения отдельных фаз при заводнении в гидрофильных и гидрофобных системах при соотношении вязкостей нефти и воды, равном 25 [51]

Поэтому общее количество вытесненной нефти вычисляется по формуле:

$$N_p = V_p (\bar{S}_{wBT} - S_{wi}) \quad (7.3)$$

где V_p – поровый объем продуктивного пласта. Интересно, что при получении уравнения 7.3 фундаментальным предположением было то, что в начальный момент заводнения вода была неподвижной. Из рисунка 7.9 $\bar{S}_{wBT}is \cong 0.55$ для гидрофильных и $\bar{S}_{wBT}is \cong 0.39$ для гидрофобных систем. Предполагается, что водонасыщенность погребенной воды является постоянной величиной, равной 0,2. Таким образом, суммарное количество нефти N_p на фронте вытеснения для обоих случаев соответственно представлено ниже:

$N_p(\theta=47^\circ) = 0.35PV$ (то есть 35% порового объема пласта);

$N_p(\theta=180^\circ) = 0.19PV$ (то есть 19% порового объема пласта).

Таким образом, для системы, показанной на рисунке 7.9, на фронте вытеснения извлеченная нефть из гидрофильного пласта будет превышать в два раза тот объем, который мог бы быть добыт из гидрофобного пласта. На рисунке 7.10 [51] представлено данное исследование, где приводится сравнение нефтевытеснения для той же системы. На оси y показана извлеченная нефть, на оси x – объем пор, затронутых заводнением.

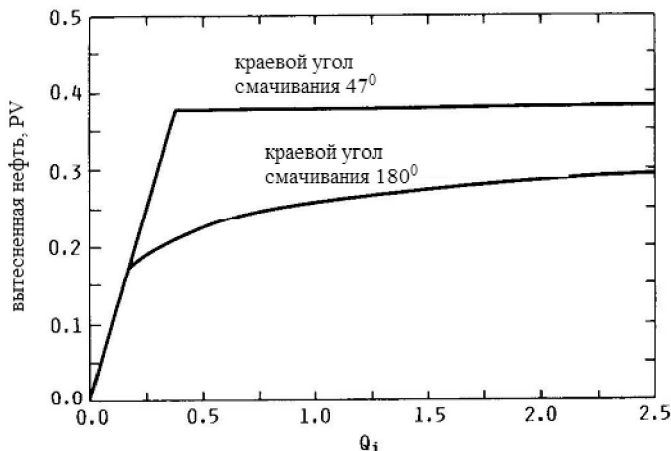


Рис. 7.10. Влияние смачиваемости на вытеснение нефти при нагнетании воды [51]

На рисунке 7.10 показана наблюдаемая тенденция при водном вытеснении и, возможно, она отражает норму нефтеотдачи при заводнении. Следующие важные вопросы достойны внимания: после фронта вытеснения не происходит значительного извлечения нефти в гидрофильных системах; водный фронт вытеснения достигает добывающую скважину меньше чем через 1 поровый объем нагнетаемой воды. Обычно разработка месторождения с гидрофильным типом коллектора происходит при прокачке в пределах от 1 до 1,5 поровых объемов воды; для объемов, больших одного порового объема нагнетаемой воды, гидрофобные системы являются слабой функцией нагнетаемых поровых объемов.

7.4. Влияние смачиваемости на коэффициент нефтеотдачи

7.4.1. Однородно-смачиваемая среда

Опубликовано множество лабораторных исследований, которые были проведены для выявления влияния однородной смачиваемости на добычу нефти и на коэффициент нефтеотдачи. Одна из ранних работ, посвященная влиянию гидрофобных и гидрофильных систем на добычу нефти при заводнении, была выполнена авторами Donaldson and Thomas [22]. Они использовали микромоделли (двухслойный песок между двумя плоскими микроскопическими слоями образцов) для наблюдения влияния однородной смачиваемости на добычу нефти. Результаты исследований были подтверждены работами по заводнению песчанистых кернов. Состояние смачивания для микромоделей были определены по визуальным наблюдениям, тогда как песчанистые керны были описаны с использованием индекса USBM. Изменения смачиваемости образцов керна были достигнуты при помощи обработки GE Dri-Film №144. В качестве раствора использовался восстановленный (0,1 NaCl). Тест по заводнению керна проводился при постоянном дифференциальном давлении 50 фунтов на квадратный дюйм. Согласно результатам эксперимента было извле-

чено большее количество нефти из гидрофильных систем, чем из гидрофобных или смешанных систем. Низкие значения нефтеотдачи в гидрофобных системах объяснялись быстрым образованием конусов заводнения, которые приводили к одновременному прорыву воды в скважины с первой добытой нефтью. Однако добыча нефти продолжалась еще длительные периоды даже после этого прорыва. После того, как добыча нефти прекращалась, большие целики нефти (от 20 до 30 диаметров зерен порового пространства) еще оставались в системе. В гидрофильных системах также были обнаружены целики нефти. Однако они оказывались малых размеров (обычно 3–4 диаметра зерен порового пространства), и последующее вытеснение этой защемленной нефти было возможно при очень высокой скорости нагнетания.

Вопреки отчету Дональдсона и Томаса [22] по относительно плохой эффективности вытеснения и извлечения нефти при смешанно-смачиваемых условиях по сравнению с гидрофильной системой, другие исследователи [34; 27; 30; 26] показали, что извлечение из гидрофильных или гидрофобных кернов на самом деле ниже, чем из смешанно-смачиваемых. Некоторые правдоподобные объяснения для этого очевидного разногласия в полученных экспериментальных результатах могут включать: разное определение смешанно-смачиваемой системы и метода описания смачиваемости; влияние скорости нагнетания на извлечение при заводнении (некоторые исследования отрицают данное влияние). Недостаток стандартизированного определения для этого состояния смачивания привел к тому, что разные авторы имеют различные субъективные представления об этом. Некоторые исследуемые состояния смачивания, которые были классифицированы как смешанно-смачиваемые различными авторами, включают: нейтральное состояние смачивания; от слабогидрофильного до слабогидрофобного состояния; смешанное состояние смачивания (комбинация гидрофобных и гидрофильных участков). Характеристики смачивания каждого из этих состояний смачивания показаны для варьирования влияния на добычу нефти и коэффициенты вытеснения.

Jadhunandan and Morrow [26] исследовали отношение между смачиваемостью и нефтеотдачей при заводнении и основные изменения, которые контролируют смачиваемость в системах природная нефть – раствор – порода (COBR), используя песчаники Berea. Изменение смачиваемости керна (от смачиваемого водой до смачиваемого нефтью) было достигнуто окислением в течение 10 дней при температуре от 26 до 80 °С. Смеси Солтрола 130 и керосина были подготовлены для достижения необходимых вязкостей, и впоследствии получили названия Moutray и сырая нефть ST-86. Нагнетание воды проводилось при комнатной температуре, и темпы закачки составили от 2 до 100 футов в день (для определения влияния интенсивности нагнетания на нефтеотдачу), с преобладанием от 3,5 до 7 футов в день (для описания влияния смачиваемости на нефтеотдачу). Коэффициент смачиваемости был определен с использованием измененного метода Амотта. Время самопроизвольного впитывания, равное 3 неделям, было принято после исследования тенденции кривых в системе впитывание – время. Перепад давления ≤ 35 фунтов на квадратный дюйм был использован в исследовании из-за того, что при градиенте давления выше 50 фунтов на квадратный дюйм происходило разрушение кернов. Результаты работ показали, что температура окисления, начальная водонасыщенность, состав раствора и свойства природной нефти были главными факторами при определении смачиваемости в системах COBR. Авторы сделали вывод, что при определении влияния смачиваемости на нефтеотдачу данные, которые показывали очевидный концевой эффект и образование вязкостных языков, не учитывались.

На рисунках 7.11 [26] и 7.12 [26] показано влияние смачиваемости на нефтеотдачу на фронте вытеснения, а также при прокачке различного количества поровых объемов (1, 3, 5 и 20). Из рисунка 7.11 видно, что максимальное значение нефтеотдачи получают при смачиваемости, близкой к нейтральной ($I_{w-0} \approx 0.2$). Схожая тенденция показана на рисунке 7.12, на котором показаны результаты для значений остаточной нефтенасыщенности. В обоих случаях максимальное значение нефтеотдачи и мини-

мальное значение нефтенасыщенности достигается при непрерывном заводнении. Кривые показывают: гидрофильная система ($I_{w-o} \approx 1.0$) не зависит от количества поровых объемов, прокаченных водой;

(1) гидрофобные системы ($I_{w-o} \approx -0.5$) слабо зависят от прокаченных поровых объемов, однако эта зависимость усиливается с изменением состояния смачивания в сторону более смешанной;

(2) если мы примем, что измененный коэффициент Амотта–Гарвея равен нулю ($I_{w-o} \approx 0$) в нейтральной системе, тогда нефтеотдача/остаточная нефтенасыщенность будет оптимальной.

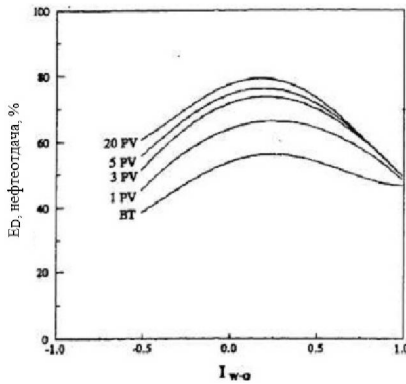


Рис. 7.11. Нефтеотдача – коэффициент Амотта–Гарвея при разных прокаченных поровых объемах [26]

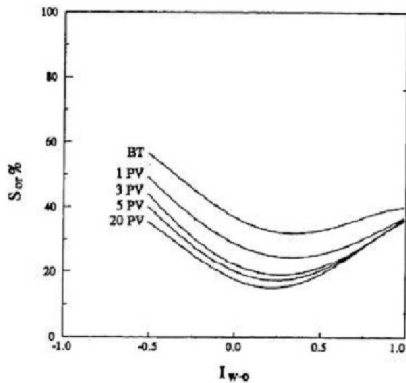


Рис. 7.12. Остаточная нефтенасыщенность – коэффициент Амотта–Гарвея при разных прокаченных поровых объемах [26]

Однако нужно осторожно интерпретировать наблюдаемую нефтеотдачу в нейтральной системе, полученную с помощью коэффициента Амотта–Гарвея, поскольку в работах [11; 33; 37] было показано, что данный коэффициент слабо реагирует на нейтральную смачиваемость при краевых углах смачивания от 60° до 120° .

Tweheyo et al. [49] исследовали характеристики добычи в гидрофильных, нейтральных и смешанно-смачиваемых кернах, используя различные песчаники Северного моря и три разные системы флюидов, составленные из раствора NaCl и чистого n-декана или n-декана с добавками. Модификация смачиваемости была достигнута с помощью добавления небольшого количества органической кислоты или органической основы нефти. Они пришли к выводу, что гидрофильные керны имеют наибольшую нефтеотдачу на фронте вытеснения, и негидрофильные системы – хвост нефти. Наибольшие конечные нефтеотдачи были получены для нейтральных систем, а наименьшие нефтеотдачи – для гидрофобных систем. Состояния смачиваемости кернов были описаны с использованием комбинированного метода USBM–Амотта.

Многие другие авторы [19; 28; 29; 42; 41] также сравнивали нефтеотдачу при заводнении в гидрофильных и гидрофобных кернах и замечали более высокую нефтеотдачу в гидрофильных кернах с однородно-смачиваемой средой. Противоположно состоянию смачивания, наблюдаемому в песчаных пластах, 90% карбонатных пластов описываются как нейтральные и гидрофобные. Для карбонатных нефтяных пластов смачиваемость водой увеличивается с ростом температуры. Известно, что кислотное число (AN) может быть очень важным фактором при изменении состояния смачивания пласта, так как было изучено, что смачиваемость водой уменьшается с ростом AN. AN определяется как количество миллиграммов щелочи, необходимое для нейтрализации всех кислотных компонентов, которые присутствуют в 1 грамме образца нефти. Кислотное число – это неявная функция температуры пласта, так как декарбонизация происходит при росте температуры. Поэтому AN в природной нефти умень-

шается с ростом температуры. Zhang and Austad [52] экспериментально разъединили влияния температуры и AN как параметры смачивания меловых отложений и определили, что смачиваемость карбонатных пластов в большей степени зависит от AN природной нефти и не зависит от температуры пласта.

Tang and Firoozabadi [48] изучили влияние смачиваемости и начальной водонасыщенности на показатели нагнетания воды в меловых образцах из Канзаса. Так как мел является гидрофильной породой, изменение смачиваемости было достигнуто с помощью стеариновой кислоты. Для описания смачиваемости были использованы коэффициент Амотта для воды (I_w) и соотношение самопроизвольного впитывания. Нагнетание воды было проведено с разными темпами и перепадами давления. Они пришли к выводу, что начальная водонасыщенность имеет резко выраженное влияние на нефтеотдачу при заводнении в средне смачиваемых меловых породах и намного меньшее влияние – на гидрофильные породы. Для хорошо смачиваемого водой состояния пород нефтеотдача уменьшается незначительно с увеличением начальной водонасыщенности, тогда как при слабо смачиваемых водой и средне смачиваемых породах нефтеотдача повышается существенно с ростом начальной насыщенности. Далее они заметили, что коэффициент нефтеотдачи чувствителен к силам внутреннего трения, когда мел средне или плохо смачиваем водой. Не было влияния на конечную нефтеотдачу, когда мел был хорошо смачиваем водой. Когда сила внутреннего трения была высока ($\Delta p = 13,5$ psi/cm), средне смачиваемое состояние породы ($I_w=0,09$) показало лучшие результаты при заводнении, а хорошо смачиваемые водой породы – худшие результаты. Однако при малых значениях сил внутреннего сопротивления ($\Delta p = 0,96$ psi/cm) хорошо смачиваемая водой система показала лучшие значения.

Hognesen et al. [25] исследовали увеличение коэффициента нефтеотдачи в гидрофобных карбонатах с самопроизвольным впитыванием воды благодаря изменению смачиваемости. Тесты по самопроизвольному впитыванию были проведены на породах

мела и образцах пластового известняка при разных температурных диапазонах (70°C–130°C) с использованием морской воды с различными концентрациями сульфата. Они представили благоприятные результаты при высоких температурах, и еще лучше результаты были при увеличении концентрации сульфата в морской воде. При более низких температурах увеличение самопроизвольного впитывания достигалось с помощью добавления катионогенного поверхностно-активного вещества в жидкость впитывания. Ограничения для использования включают: (1) проблему окисления и масштаб пласта и (2) начальную минерализацию раствора и температуру.

В своей работе [53] Zhang and Austad подтвердили опубликованные наблюдения Høgenesen et al. [25]. Они установили соотношение между нефтеотдачей при заводнении в меловых пластах на основе «нового» коэффициента смачиваемости (основанный на хроматографическом методе, определенном в работе Strand [29]) и составом раствора (сходна с работой, проделанной Høgenesen et al. [25]). Они заметили, что самопроизвольное впитывание будет происходить только в тех меловых пластах, в которых смачиваемая водой часть поверхности мела имеет численное значение «нового» коэффициента $>0,6$.

Al-Nadhrani and Blunt [12] исследовали влияние нагнетания горячей воды на нефтеотдачу в трещиноватых гидрофобных карбонатных породах. Они заметили, что обычная нефтеотдача из месторождения Омани, где трещиноватый коллектор, была всего 2% после 20 лет. Нагнетание воды на таких месторождениях будет неэффективной из-за значительных игнорируемых проблем. Однако использование горячей воды/пара привело к изменению смачиваемости (пласт стал гидрофильный), что позволило получить увеличенную нефтеотдачу.

Graue and Vogno [24] исследовали механизм нефтеотдачи в трещиноватых меловых отложениях при различных состояниях смачиваемости с помощью повторного сравнения экспериментальной работы (исследования заводнения кернов) и численного моделирования. В каждом использованном меловом блоке были

две вертикальные трещины и три горизонтальные. Первые две вертикальные трещины были 4 см и 13 см соответственно, а горизонтальные трещины располагались на центральной линии блока и выходили с обоих концов для гидравлической связи этих концов. Смачиваемость была описана с помощью коэффициента Амотта–Гарвея, и измерения смачиваемости были проверены на стабильность и воспроизводимость. Они пришли к выводу, что хотя на движение воды сильно повлияло присутствие гидрофобных трещин и в меньшей степени – «закрытых» гидрофильных трещин, гидроразрыв пласта не привел к значительному увеличению нефтеотдачи для обеих хорошо и средне смачиваемых водой систем. Уместно заметить, что проницаемость увеличилась на 50% после гидроразрыва пласта.

7.4.2. Неоднородно-смачиваемые системы

Понимание того, что гетерогенная смачиваемость может быть нормальной смачиваемой системой пласта подтверждается наблюдениями таких смачиваемостей в пласте [4; 5; 8; 9; 10]. Могут ли пласты быть охарактеризованы как строго однородные, остается вопросом, потому что некоторые изменения состояния смачивания по всей площади пласта все равно происходят. В данной работе однородно-смачиваемая поверхность – эта поверхность, которая преимущественно смачивается водой или нефтью на протяжении всей площади. Используя данную стандартную формулировку, мы определяем неоднородно-смачиваемую систему как систему, которая имеет определенные и идентифицируемые смачиваемые площади, которые находятся внутри той же системы, и они могут быть четко описаны как гидрофобные или гидрофильные области.

Два вида неоднородно-смачиваемых систем представляют интерес для нефтяной промышленности: смешанно-смачиваемая система и частично-смачиваемая система. Смешанно-смачиваемая система – это система, которая имеет продолжительные гидрофобные полосы в более крупных порах и гидрофильные в бо-

лее мелких. Важно заметить, что данное определение было расширено для того, чтобы включить наблюдаемое присутствие также средне смачиваемых мест в породе. В частично-смачиваемых системах гидрофобные и гидрофильные поверхности имеют размеры, равные размеру отдельных пор, и эти гидрофобные или гидрофильные поверхности не нуждаются в определении. На рисунках 7.13 и 7.14 представлены схематичные модели смешанно-смачиваемых и частично-смачиваемых систем, предложенные Дикситом и другими.



Рис. 7.13. Схематическое представление смешанно-смачиваемой системы

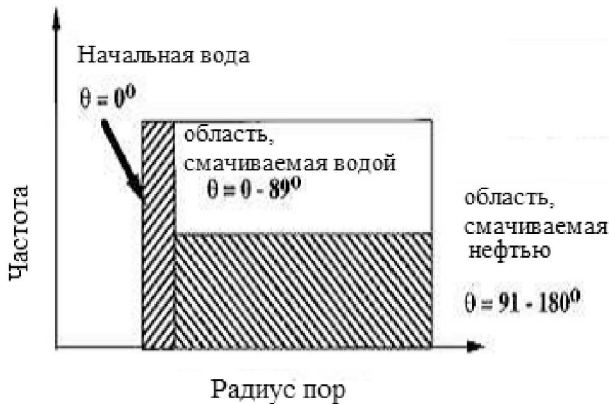


Рис. 7.14. Схематическое представление смешанно-смачиваемой системы

7.4.3. Смешанно-смачиваемые системы

Было продемонстрировано, что остаточная нефтенасыщенность при заводнении в смешанно-смачиваемых пластах часто сильно зависит от объемов нагнетаемой воды. Влияние числа прокаченных поровых объемов было показано для различных нефтяных месторождений со смешанно-смачиваемыми пластами, например, в Ист Техас Вудбайне и Эндикоте (Аляска). Дальнейшее понижение остаточной нефтенасыщенности возможно в смешанно-смачиваемом пласте, где происходит поверхностное дренирование пленки. Поверхностное дренирование пленки не происходит во всех смешанно-смачиваемых пластах, но было установлено, что оно особенно активно проявляется в смешанно-смачиваемых пластах с высокой вертикальной проницаемостью. Более низкая остаточная нефтенасыщенность была в смешанно-смачиваемых пластах, где происходило поверхностное дренирование пленки по сравнению с теми, где не было данного механизма дренирования. Месторождение Эндикот в Аляске является примером смешанно-смачиваемого пласта с эффектом поверхностного дренирования. В эксперименте с керном при пластовых условиях было выяснено, что остаточная нефтенасыщенность при заводнении S_{ori} была 40% после нагнетания одного порового объема воды, 22% – после 500 поровых объемов и 12% – после огромного количества поровых объемов. Заводнение в центрифуге было проведено для наблюдения влияния поверхностного дренирования пленки на остаточную нефтенасыщенность и, таким образом, было исключено влияние заводнения на коэффициент нефтеотдачи. Было замечено, что нефтеотдача выше в смешанно-смачиваемом состоянии по сравнению с гидрофильным состоянием. Нефтеотдача в смешанно-смачиваемом керне сильно зависела от количества прокаченных водой поровых объемов, тогда как в гидрофильном керне нефтенасыщенность понижается до подхода фронта вытеснения (≈ 1 поровый объем), после чего не происходит значительного извлечения нефти. Похожие исследования на образцах кернов из Боиз Ист Техаса показали, что неф-

тенаасыщенность продолжала понижаться в течение всего времени нагнетания воды в смешанно-смачиваемые керны, тогда как нефтенаасыщенность быстро достигала постоянного значения (после фронта вытеснения) в гидрофильных кернах независимо от количества прокаченных поровых объемов (рис. 7.15). Вязкость нефти также влияла на конечное значение нефтенаасыщенности при заводнении, при более низкой вязкости значение S_{orw} было намного меньше. Также было показано, что состав породы пласта имеет ограниченное влияние на S_{orw} для того же смачиваемого состояния (рис. 7.16).

Морроу и другие изменили смачиваемость гидрофильного керна на гетерогенно-смачиваемое состояние с помощью окисления раствора и сырой нефти Мотроу и наблюдали за нефтеотдачами в обоих состояниях смачивания. Аналогичные изменения были сделаны также в стеклянных микромоделях для проведения прямых наблюдений влияния состояния смачивания и изменения смачивания на коэффициент вытеснения и механизм извлечения. Они пришли к выводу, что хотя показатели фронта вытеснения были одинаковыми для всех случаев (было прокачено 1,5 поровых объема (ПО воды), S_{orw} в окисленных кернах был намного более низким по сравнению с гидрофильными кернами. Далее они заметили, что хотя изменение вязкости нефти влияло на S_{orw} в гидрофильных породах (более низкая вязкость приводила к более низкому значению S_{orw}), коэффициент микроскопического вытеснения был относительно постоянным, так как было установлено, что снижение вязкости нефти приводило к соответствующему снижению начальной нефтенаасыщенности. Коэффициент микроскопического вытеснения определяется как отношение изменения нефтенаасыщенности ΔS_0 к значению начальной нефтенаасыщенности S_{oi} , то есть $[(S_{oi} - S_{orw})/S_{oi}]$. Стоит сказать, что, по мнению авторов, фактическая природа измененных состояний смачивания была сопряжена с большими рисками, поэтому для их работы, они определили ее как неоднородно-смачиваемая. Ванг исследовал влияние изменения смачиваемости (от смачиваемых водой до смешанно-смачиваемых состояний и наоборот) на подвижную/

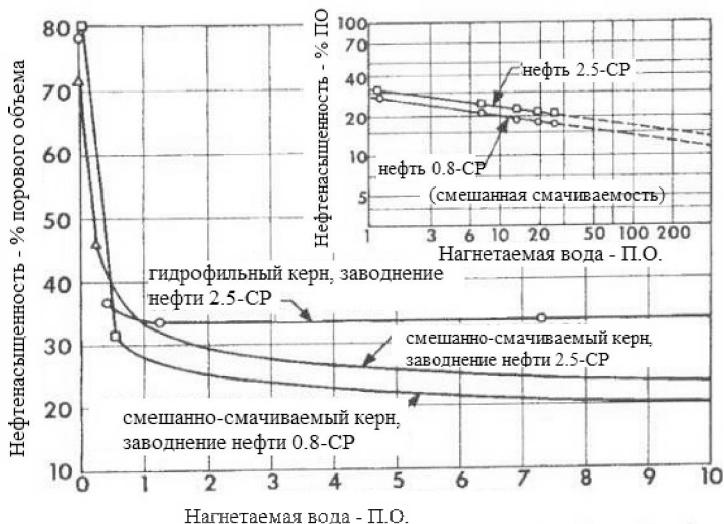


Рис. 7.15. Сравнение влияния заводнения на смешанно-смачиваемые и гидрофильные керны из месторождения Ист Техас



Рис. 7.16. Сравнение заводнения при разных состояниях смачивания в нескольких пористых средах

неподвижную нефтенасыщенность, используя керны Berea и Loudon. Он пришел к выводу, что хорошо смачиваемый водой керн прекращал давать нефть после фронта вытеснения, тогда как в смешанно-смачиваемом керне происходила непрерывная нефтеотдача даже после многократного прокачивания водой поровых объемов, что привело к очень низкому значению остаточной нефтенасыщенности (данный вывод совпадает с описанием поведения смешанно-смачиваемых пластов, выполненным Салатиелем, Вудом и др.). Далее он сообщил, что более высокое значение подвижной нефтенасыщенности при двухфазовом течении было для смешанно-смачиваемых кернов по сравнению со значениями для гидрофильных кернов. Данный феномен объясняется тем фактом, что в смешанно-смачиваемом керне гидрофобные поверхности представляют собой непрерывные пленки по всей площади пор, тогда как более мелкие поры заняты водой. Таким образом, доля нефти, защемленной водными пленками, при двухфазном течении была меньше в смешанно-смачиваемом керне, чем в гидрофильном. Он также пришел к выводу, что подвижная водонасыщенность не является функцией смачиваемости. Неподвижная водонасыщенность была малой величиной во всех случаях независимо от изменения смачиваемости (от смачиваемых водой до смешанно-смачиваемого состояния и наоборот).

Хуанг и другие также сравнили нефтеотдачи при заводнении между смешанно-смачиваемыми и смачиваемыми водой системами, и пришли к таким же выводам, как было описано выше. Их работа была направлена на исследование осадочных обломочных пластовых пород в малых масштабах. Они описали смешанно-смачиваемые характеристики пласта как гетеро-смачиваемое состояние.

7.4.4. Частично-смачиваемые системы

Поведение систем, которые являются частично-смачиваемыми, похоже на то, которое было описано для однородно-смачиваемых систем. Наблюдался рост остаточной нефтенасыщенно-

сти с увеличением доли гидрофобной поверхности. Описанные показатели заводнения лежат между рабочими характеристиками для 100% гидрофильной и 100% гидрофобной песчаными пористостями.

Список литературы, использованной в Главе 7

1. Кусаков М.М., Кошелева И.М. Вытеснение нефти водой из гидрофобной пористой среды // Труды МНИ. 1958. Вып. 22. С. 181–197.

2. Максимов В.М., Михайлов Н.Н. О современном состоянии нефтедобычи и предпосылках увеличения нефтеотдачи // Сборник материалов 1-го Российского нефтяного конгресса – Российский национальный комитет МНС. М.: 2011 г., С. 110–113.

3. Михайлов Н.Н. Проницаемость пластовых систем Учебное пособие. – М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ им. И.М. Губкина, 2006, 186 с.

4. Михайлов Н.Н. Смачиваемость структурно-неоднородных пластов и её влияние на нефтеизвлечение // Доклады IV Международного научного симпозиума «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов», 18–19 сентября 2013 г. В 2 т. – Т. 2 с. 62. М.: ОАО «Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт, 2013 г.

5. Михайлов Н.Н., Семенова Н.А., Кольчицкая Т.Н. Моделирование влияния гетерогенной смачиваемости пласта на блокировку запасов углеводородов // М., Бурение и нефть, апрель 2004.

6. Михайлов Н.Н. Семенова Н.А. Исследование влияния смачиваемости на фазовые проницаемости // «Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности». Тезисы докладов Всероссийской конференции 24–26 апреля 2007 г., Москва, Институт проблем нефти и газа РАН, М.: ГЕОС, 2007. 310 с.

7. Михайлов Н.Н. Семенова Н.А. Микроструктурная смачиваемость продуктивных пластов и ее влияние на процессы нефтевытеснения // Тезисы докладов, представленных на Международный научный симпозиум «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов», М.: 2007. 294 с.

8. Михайлов Н.Н., Сечина Л.С. Особенности смачивания природных нефтенасыщенных коллекторов // Материалы II Международного научного симпозиума «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов» 15–16 сентября 2009 г. В 2 т. – Т. 2. С. 80–85. М.: ОАО «Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт им. академика А.П. Крылова» (ОАО «ВНИИнефть»), 2009 г. 257 с.

9. Михайлов Н.Н., Сечина Л.С., Савочкина К.А. Влияние адсорбированных углеводородов на физико-химическую активность заглинизированных коллекторов // Тверь: Научно-технический вестник Каротажник, 2011 г., № 7, С. 173–179.

10. Михайлов Н.Н., Шелепанов С.С., Ермилов М.О. Моделирование влияния околоскважинных зон на производительность газоконденсатных скважин в пластах с переменной смачиваемостью/ Новосибирск: Издательство сибирского отделения Российской академии наук, 2014. 28 с.

11. Adamson, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*, Fourth Edition, John Wiley and Sons Inc., New York City, 1982. P. 332–368.

12. Al-Hadhrami, H.S. and Blunt, M.J. Thermally Induced Wettability Alteration to Improve Oil Recovery in Fractured Reservoirs, paper SPE 71866, presented at the 2000 SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 3–5 April.

13. Amott, E. Observations Relating to the Wettability of Porous Rock, *Trans., AIME* (1959) 216, P.156–192.

14. Anderson, W.G. Wettability Literature Survey, Part 5: The Effects of Wettability on Relative Permeability, *JPT*, 1987. P. 1453–1468.

15. Braun, E.M. and Blackwell, R.J. A Steady-State Technique for Measuring Oil-Water Relative Permeability Curves at Reservoir Conditions, paper SPE 10155 presented at the 56th Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the SPE AIME, San Antonio, Texas, 1981, October 5–7.

16. Buckley, S.E. and Leverett, M.C. Mechanism of Fluid Displacement in Sands, *Trans., AIME*, 1942. P. 187–196.

17. Caudle, B.H., Slobod, R.L. and Brownscombe, E.R. Further Developments in the Laboratory Determination of Relative Permeability, *Trans., AIME*, 1951. P. 145–150.

18. Craig, F.F., Jr. *The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding*, Monograph Series 3, SPE–AIME, Dallas, Texas, 1971.

19. Coley, L.H., Marsden, S.S. and Calhoun, J.C., Jr. A Study of the Effect of Wettability on the Behavior of Fluids in Synthetic Porous Media, *Prod. Monthly*, June 1956. P. 29–45.

20. Donaldson, E.C., Thomas, R.D., Lorenz, P.B. Wettability Determination and its Effect on Recovery Efficiency, *SPEJ*, March 1969. P. 13–20.

21. Donaldson, E.C., Chilingarian, G.V., Yen, T.F. *Enhanced Oil Recovery, I–Fundamentals and Analyses, Developments in Petroleum Science*, 17A, Elsevier 1985.

22. Donaldson, E.C. and Thomas, R.D. Microscopic Observations of Oil Displacement in Water–Wet and Oil–Wet Systems, paper SPE 3555 Presented at the 1971 SPE Annual Meeting, New Orleans, Louisiana.

23. Fatt, I. and Klikoff, W.A. Effect of Fractional Wettability on Multi-phase Flow through Porous Media, *Trans., AIME*, 1959. P. 426–432.

24. Graue, A., Bogno T. Wettability Effects on Oil Recovery Mechanisms in Fractured Reservoirs, paper SPE 56672, presented at the 1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 3–6 October.

25. Høgnesen, E.J., Strand, S., Austad, T. Waterflooding of Preferential Oil–Wet Carbonates: Oil Recover Related to Reservoir Temperature and Brine Composition, paper SPE 94166 presented at the 2005 SPE Europe/EAGE Annual Conference, Madrid, Spain, 13–16 June.

26. Jadhunandan, P.P., Morrow, N.R. Effect of Wettability on Waterflood Recovery for Crude–Oil/Brine/Rock Systems, paper SPE 22597, presented at the 66th Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, October 6–9, 1991.

27. Kennedy, H.T., Burja, E.O. and Boykin, R.S. An Investigation of the Effects of Wettability on the Recovery of Oil by Water Flooding, *J. Phys. Chem.*, 1955. 867 p.

28. Kinney, P.T., Nielsen, R.F. Wettability in Oil Recovery, *World Oil*, April, 1951. 145 p.

29. Kyte, J.R., Naumann, V.O., Mattax, C.C. Effect of Reservoir Environment on Water–Oil Displacement, *Trans., AIME*, 222, SPEJ, July 1961. P. 579–582.

30. Li, K., Lenormand, R., Robin, M. and Codreanu, B.D. Numerical Evaluation of the Combined Effect of Wettability and Heterogeneity on Waterflood Performance, *Proc. Ninth European Symposium on Improved Oil Recovery*, EAGE, Hague, Netherland, October 20–22, 1997.

31. McCaffery, F.G. The Effect of Wettability on Relative Permeability and Imbibition in Porous Media, PhD dissertation, U. of Calgary, Calgary, Alberta, 1973.

32. McCaffery, F.G., Bennion, D.W. The Effect of Wettability on Two-Phase Relative Permeabilities, *J. Cdn. Pet. Tech.*, 13, No. 4, October–December 1974. P. 42–53.

33. Melrose J.C. Wettability as Related to Capillary Action in Porous Media, SPEJ, September 1965. P. 259–271.

34. Moore, T.F., Slobod, R.L. The Effect of Viscosity and Capillarity on the Displacement of Oil by Water, *Prod. Monthly*, August 1956. P. 20–30.

35. Morrow N.R., Mungan, N. Wettability and Capillarity in Porous Media, Report RR-7, Petroleum Recovery Research Institute, Calgary, Alberta, January 1971.

36. Morrow N.R., McCaffery, F.G. Displacement Performance in Uniformly Wetted Porous Media, Wetting, Spreading, and Adhesion, G.F. Padday (ed.) Academic Press, New York City, 1978.

37. Morrow, N.R. Capillary Pressure Correlations for Uniformly Wetted Porous Media, *J.Cdn. Pet. Tech.*, 15, No. 4, October–December 1976. P. 49–69.

38. Morrow N.R., Cram, P.J., McCaffrey, F.G. Displacement Studies in Dolomite with Wettability Control by Octanoic Acid, *SPEJ, Trans., AIME*, 255, August 1973. P. 221–232.

39. Morgan, J.T., Gordon, D.T. Influence of Pore Geometry on Water–Oil Relative Permeabilities, *JPT*, 1970. P. 1199–1208.

40. Mungan, N. Interfacial Effects in Immiscible Liquid–Liquid Displacement in Porous Media, *SPEJ, Trans., AIME*, 237, September 1966. P. 247–253.

41. Mungan, N. Interfacial Effects in Immiscible Liquid–Liquid Displacement in Porous Media, *SPEJ, Trans., AIME*, 137, September 1966. P. 247–253.

42. Newcombe, J., McGhee, J., Rzasa, M.J. Wettability Versus Displacement in Water Flooding in Unconsolidated Sand Columns, *Trans., AIME*, 204, 1955. P. 227–232.

43. Owens, W.W., Archer, D.L. The Effect of Rock Wettability on Oil–Water Relative Permeability Relationships, *JPT, Trans., AIME*, 251, July 1971. P. 873–878.

44. Rathmell, J.J., Braun, P.H., Perkins, T.K. Reservoir Waterflood Residual Oil Saturation from Laboratory Tests, *JPT* 25, February 1973. P. 175–185.

45. Raza, S.H., Treiber, L.E., Archer, D.L. Wettability of Reservoir Rocks and its Evaluation, *Prod. Monthly*, 32, No. 4, April 1968. P. 2–7.

46. Richardson, J.G., Perkins, F.M., Osoba, J.S. Differences in the Behavior of Fresh and Aged East Texas Woodbine Cores, *Trans., AIME*, 204, 1955. P. 86–91.

47. Singhal, A.K., Mukherjee, D.P., and Somerton, W.H.: “Effect of Heterogeneous Wettability on Flow of Fluids through Porous Media, *J. Cdn. Pet. Tech.*, 15, No. 3, July–September 1976. P. 63–70.

48. Tang, G.Q., Firoozabadi, A. Effect of Viscous Force and Initial Water Saturation on Water Injection in Water–Wet and Mixed–Wet Fractured

Porous Media, paper SPE 59291 presented at the 2000 SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 3–5 April.

49. Tweheyo, M.T., Holt, T. and Torsæter, O. An Experimental Study of the Relationship between Wettability and Oil Production Characteristics, *J. Cdn. Pet. Tech.* 24, 1999. P. 179–188.

50. Wang F.H.L. Effect of Wettability Variation on Water/Oil Relative Permeability, Dispersion, and Flowable Saturation in Porous Media, paper SPE 15019 presented at the 1986 Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference of the SPE, Midland, Texas, 13–14 March.

51. Willhite, G.P. Waterflooding, SPE Textbook Series, Richardson, TX (1996) 3.

52. Zhang, P., Austad, T. The Relative Effects of Acid Number and Temperature on Chalk Wettability, paper SPE 92999 presented at the 2005 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 2–4 February.

53. Zhang, P., Austad, T. Waterflooding in Chalk: Relationship Between Oil Recovery, New Wettability Index, Brine Composition and Cationic Wettability Modifier, paper SPE 94209 presented at the 2005 SPE Europe/EAGE Annual Conference, Madrid, Spain, 13–16 June.

Глава 8. Повышение нефтеотдачи путем регулирования смачиваемости пластов

8.1. Смачиваемость разрабатываемых пластов

Как было показано в предыдущей главе, смачиваемость может оказывать определяющее влияние на процессы нефтеизвлечения при заводнении.

Традиционно считалось, что все нефтяные коллекторы сильно гидрофильны. Основой этого утверждения служил тот факт, что все чистые природные осадочные породы сильно гидрофильны. В 1930 году эта теория подверглась сомнению, и было доказано, что смачиваемость различных минералов может изменяться за счет адсорбции органического вещества из пластовой нефти на внутрипоровую поверхность, в результате чего возникает гидрофобизация внутрипорового пространства и формируются различия в степени смачиваемости. Однако традиционное представление о природной гидрофильности коллекторов нефти и газа предопределило ошибочный методический подход к моделированию процессов повышения нефтеотдачи в лабораторных условиях. Моделирование проводилось, как правило, на экстрагированных кернах, которые характеризовались сильной гидрофильностью. Использование при проектировании и анализе разработки месторождений полученных таким образом результатов показало значительные расхождения фактических и проектных показателей, особенно для карбонатных пластов.

Анализ имеющихся данных о средних значениях смачиваемости разрабатываемых терригенных и карбонатных пластов приведен в таблицах 7.1 и 8.1. Как следует из данных этих таблиц значительная доля разрабатываемых терригенных, и подавляющее большинство карбонатных пластов не являются гидрофильными. В таблицах 8.2 и 8.3 представлены осредненные характеристики степени гидрофобизации и коллекторские свойства терригенных и карбонатных пластов на разрабатываемых месторож-

дениях Российской Федерации. Как видно из данных указанных таблиц, смачиваемость коллекторов на всех приведенных объектах не может быть охарактеризована как чисто гидрофильная. Даже на чисто газовых месторождениях определена гидрофобизация 20% от площади внутрипоровой поверхности коллектора. Средняя степень гидрофобизации внутрипорового пространства для газоконденсатных месторождений увеличивается и также может достигать двадцати и более процентов от внутрипоровой поверхности. Максимальная степень гидрофобизации наблюдается для нефтяных месторождений, особенно с высоковязкой нефтью, содержащей полярные компоненты. Гидрофобизация внутрипоровой поверхности является препятствием к увеличению нефтеотдачи пластов (как описано в Главе 7). Лабораторные эксперименты по тестированию разнообразных технологий повышения нефтеотдачи, очевидно, дают верхний предел возможностей повышения нефтеотдачи для испытываемых технологий. Этот результат в промышленных условиях может быть достигнут лишь с применением технологий гидрофобизации пласта.

Обобщенная характеристика смачиваемости по ряду разрабатываемых терригенных пластов США была представлена в табл. 7.1.

Характеристика смачиваемости разрабатываемых в США карбонатных пластов приведена в таблице 8.1.

Таблица 8.1

Распределение смачиваемости в карбонатных коллекторах США

Характер смачиваемости	Краевой угол (°)	% коллектора
Гидрофильный	0–80	8
Промежуточный	80–100	12
Гидрофобный	100–160	65
Сильно гидрофобный	160–180	15

Таблица 8.2

**Коллекторские свойства и коэффициент гидрофобизации
тригенных коллекторов в Российской Федерации**

Месторождение	Класс коллектора	$K_{эфф.}$ доли единиц	$K_{оп.}$ доли единиц	$K_{гпр}$ 10^{-15} м^2	$\theta_{н.}$ доли единиц
Средний Тюнг (газовое)	II	0,176	0,233	438	0,051
	III	0,110	0,171	65	0,101
	IV	0,06	0,142	14	0,203
Новый Уренгой (газоконденсатное)	II	0,156	0,190	158	0,052
	III	0,130	0,166	83	0,057
	IV	0,075	0,134	7,5	0,084
Ромашкинское (нефтяное)	II	0,171	0,183	569,4	0,258
	III	0,13	0,151	216	0,236
	IV	0,084	0,114	74,3	0,202
Талинское (нефтяное)	II	0,172	0,188	712	0,125
	III	0,152	0,173	253	0,112
	IV	0,083	0,121	34	0,092

Таблица 8.3

**Коллекторские свойства и степень гидрофобизации карбонатных
коллекторов в Российской Федерации**

Месторождение	Класс коллектора	$K_{эфф.}$ доли единиц	$K_{оп.}$ доли единиц	$K_{гпр}$ 10^{-15} м^2	$\theta_{н.}$ доли единиц	$\text{CaCO}_3, \%$	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2, \%$	$\text{CaSO}_4, \%$
Карачаганакское (газовое)	II	0,163	0,181	67,9	0,199	3,15	84,7	9,75
	III	0,107	0,129	35,9	0,153	61,6	36,5	0,72
	IV	0,044	0,063	2,7	0,230	44,6	49,5	3,5
Астраханское (газоконденсатное)	II	0,121	0,144	–	0,192	96,49	1,87	0,07
	III	0,075	0,102	–	0,212	96,54	1,94	0,07
	IV	0,018	0,035	–	0,064	83,12	4,64	0,07
Усинское (нефтяное)	II	0,178	0,206	–	0,823	99,9	–	–
	III	0,133	0,157	–	0,719	99,9	–	–
	IV	0,05	0,069	–	0,445	99,9	–	–

8.2. Физико-технологические принципы регулирования смачиваемости пластовых систем

Чтобы понять влияние смачиваемости на нефтеотдачу, важно осмыслить физические механизмы трансформации смачиваемости и методы, позволяющие изменять смачиваемость пласта. Смачиваемость коллектора сильно зависит от химического состава поверхности и адсорбционных свойств минералов породы. Почти все геологические формации в процессе осадконакопления полностью насыщаются водой и изначально гидрофильны. Во время миграции углеводородов в водонасыщенную формацию слагающие ее пласты могут оставаться либо гидрофильными, либо их смачиваемость изменится вследствие взаимодействия с углеводородами. Buckley et al. [48] кратко объяснили причины устойчивости состояния нейтральной смачиваемости и ее изменения.

Hirasaki, G.J. [59] обратил внимание на то, что изменения в смачиваемости часто связаны с присутствием или отсутствием стабильных водных пленок, образующихся между поверхностями нефти и пласта-коллектора. Он утверждал, что смачивание в системах сырая нефть/вода/порода определяется толщиной водной пленки. Если стабильные толстые водные пленки отделяют нефть от породы, то система гидрофильна. В другом случае нестабильные пленки будут разрушаться, оставляя во внутрипоровом пространстве от одного до нескольких молекулярных слоев воды, в результате чего нефть вступит в непосредственный контакт с поверхностью породы. Полярные компоненты нефти могут затем адсорбироваться или отлагаться на внутрипоровой поверхности. Асфальтены являются причиной изменения смачиваемости из-за наличия в их составе полярных групп, которые могут взаимодействовать с поверхностью минерала.

Стабильность водной пленки зависит от величины капиллярного давления, а также величины критического давления расклинивания. Расклинивающее давление характеризуется изменением энергии на единицу площади, величина его изменяется при уве-

личении или уменьшении расстояния между поверхностями раздела двух фаз. Положительное расклинивающее давление способствует разделению поверхности раздела двух фаз, тогда как отрицательное расклинивающее давление притягивает их. Соотношение между расклинивающим давлением и капиллярным давлением, выведенное из уравнения Юнга–Лапласа, выглядит следующим образом:

$$P_c = p^\alpha - p^\gamma = P + 2H^{\alpha\gamma} \cdot \sigma^{\alpha\gamma} \quad (8.1)$$

где p^α , p^γ – давление в фазах, P_c – капиллярное давление ($P_c = p^\alpha - p^\gamma$), P – расклинивающее давление, $H^{\alpha\gamma}$ – средняя кривизна, $\sigma^{\alpha\gamma}$ – межфазное натяжение.

Там, где капиллярное давление выше критического расклинивающего давления, тонкие пленки воды разрушаются так, что природная нефть начинает соприкасаться с породой пласта и постепенно гидрофобизует ее. В результате продуктивный пласт становится гидрофобным, и с уменьшением значений водонасыщенности происходит рост величины капиллярного давления.

Однако Kaminsky, R. and Radke C.J. [65] считают, что смачиваемость пласта может меняться без разрушения стабильной пленки воды. В своей работе они показали, что компоненты нефти, быстро растворимые в воде (в течение не более 1 минуты), способны просачиваться через водные пленки и затем адсорбироваться на поверхности минералов. Но установленный факт, что не все асфальтеносодержащие нефтяные пласты гидрофобны, противоречит данному объяснению. При объяснении очевидного противоречия, указанные авторы предположили, что в этих случаях адсорбция асфальтенов, в присутствии водной пленки, не обязательно приводит к изменению смачиваемости.

Таким образом, смачиваемость пласта может оставаться сильно гидрофильной, если пленка воды, покрывающая поверхность зерен, остается устойчивой, а нефть не содержит растворенных в воде поверхностно активных компонентов, способных изменять химический заряд межфазных поверхностей раздела флюид – флюид или флюид – твердое тело. С другой стороны,

неустойчивость пленки воды может не препятствовать нефти вступать в контакт с поверхностью породы, а нерастворимые в воде компоненты при условии неустойчивости пленок могут адсорбироваться поверхностью зерен породы, изменяя их заряд и смачиваемость. Устойчивость пленки воды зависит от показателя рН, состава соляного раствора и капиллярного давления.

В настоящее время разработан целый ряд технологий, позволяющих изменить природную смачиваемость пласта. Для гидрофобизации пласта используются следующие технологии: закачка химически активных реагентов, тепловые технологии, закачка слабоминерализованных вод, закачка коллоидных частиц железа и т.д. Наименее затратной и легко реализуемой технологией является закачка слабоминерализованных вод.

8.3. Закачка слабоминерализованных вод как метод повышения нефтеотдачи пласта

Заводнение применяется во всех странах более 100 лет. До последнего времени этот метод рассматривался исключительно как физический процесс поддержания пластового давления для вытеснения нефти к добывающим скважинам, однако с появлением возможностей анализировать влияние изменения минерализации и состава закачиваемых вод в пласт на степень смачиваемости и повышение нефтеотдачи, заводнение может использоваться и как *третичный метод увеличения нефтеотдачи*.

Результаты проводимых в разное время многочисленных исследований показали, что вода, используемая в качестве рабочего агента в системе поддержания давления, должна быть максимально близка по своему химическому составу к пластовой воде. Считалось, что это позволяет сохранить структуру порового пространства коллектора и избежать снижения проницаемости. При смене воды с высокой минерализацией на менее минерализованную возможно снижение проницаемости породы вследствие влияния ряда факторов: 1) набухание глинистого материала, при-

водящее к сужению сечения фильтрующих каналов; 2) частичное закупоривание сечения поровых каналов глинистыми частицами, которые были оторваны от обломочных зерен и вовлечены в фильтрационный поток из-за их высокой дисперсности и удельной поверхности; 3) образование нерастворимых осадков и других процессов.

Обзор научных публикаций слабоминерализованного заводнения

Многие опубликованные данные в литературе показывают, что состав, особенно минерализация, закачиваемого водного раствора влияет на увеличение коэффициента вытеснения.

Еще в 1959 г. исследования Wagner O.R. и Leach R.O. [84] показали, что изменение смачиваемости нефтяного коллектора, регулируемое изменением содержания в воде ионов натрия и показателя рН, оказывает влияние на степень повышения нефтеотдачи. В 1962 г. на основе этих исследований были проведены опытно-промышленные испытания (R.O. Leach et al.) [41].

В 1965 г. Mungan N. провел исследования в лаборатории, которые показали снижение проницаемости за счет изменения рН и минерализации [74].

В 1967 г. Bernard G.G. проводил исследования влияния минерализации закачиваемых вод на нефтеизвлечение из глинодержащих коллекторов [47].

В дальнейшем, до 90-х годов 20 века, лабораторные исследования практически не проводились.

В 1990-х годах Jadhunandan P., Morrow N.R., Tang G.-Q. [64; 81; 82], Yildiz H.O [88] опубликовали работы о влиянии состава закачиваемой воды на добычу нефти, которые начали менять взгляд нефтяников на механизмы и оптимизацию процессов заводнения. Результаты экспериментов показали влияние свойств воды (ионные группы, рН, минерализация) на поверхностные взаимодействия в системе природная нефть/вода/порода, и, следовательно, на изменение смачиваемости.

В исследовании Tang G.-Q. и Mottow N.R. [82] проводились тесты по вытеснению на образцах песчаников Berea. В экспериментах были использованы три различных вида природной нефти и пластовых вод. Результаты показали увеличение нефтеотдачи при уменьшении минерализации как закачиваемой, так и реликтовой (связанной) воды, без анализа механизмов этого явления. Было установлено, что при увеличении температуры происходит *изменение смачиваемости* и, как следствие, увеличивается нефтеотдача.

В другом исследовании влияния состава воды на коэффициент вытеснения нефти Tang G.-Q. и Mottow N.R. [83] также использовали образцы песчаников Berea. Для заводнения и самопроизвольного впитывания использовались растворы с разными валентными катионами (NaCl , CaCl_2 и AlCl_3). Результаты исследования показали, что при росте валентности катиона в растворе, содержащем 1% соли хлорида (NaCl , CaCl_2 , AlCl_3), происходит увеличение нефтеотдачи. Авторы обнаружили, что при уменьшении минерализации нефтеотдача повышается на 8–13%, происходит *гидрофилизация породы, т.е. изменяется смачиваемость*. Исключение составил раствор трёхвалентной соли AlCl_3 . Такое anomальное поведение было приписано влиянию показателя pH на характеристики межфазного заряда.

Filoso P.R. и Sharma M.M. [54] при исследованиях эффективности слабоминерализованного заводнения на кернях песчаника Berea пришли к следующим выводам: 1) снижение минерализации приводит к увеличению нефтеотдачи при одинаковой минерализации вытесняющей и реликтовой (связанной) воды; 2) при уменьшении минерализации вытесняющей воды и неизменной минерализации связанной воды *увеличения нефтеотдачи не наблюдается*; 3) при снижении минерализации связанной воды, независимо от минерализации вытесняющей воды, наблюдается увеличение нефтеотдачи. Причины расхождения этих выводов с теми, которые получили Tang G.-Q. и Mottow N.R. до настоящего времени не определены.

В начале 2000-х гг. были опубликованы исследования McGuire P.L., Chatham Jr. [72], Webb, K.J. et al. [85; 86; 87],

Yildiz, H.O. et al. [88], которые проводились для компании British Petroleum. Основой экспериментов по закачке воды низкой минерализации были исследования трассеров и гидродинамические исследования.

Исследования, проведенные Webb, K.J. et al. [86], Yildiz, H.O. et al. [88] показали эффективность слабоминерализованного заводнения. Сначала образцы керн были очищены, затем восстановлены до начальной водонасыщенности, т.к. смачиваемость является важным показателем при заводнении. Далее воссоздавали пластовые условия (давление и температуру), чтобы насыщенная нефть приняла параметры природной нефти. Заводнение подготовленных образцов (кернов) проводилось в пластовых условиях вторичным (закачка слабоминерализованных вод) и третичным (закачка слабоминерализованных вод после высокоминерализованного заводнения) методами. Оценку эффективности нефтеизвлечения при заводнении авторы проводили с использованием зависимости добычи нефти от количества извлеченной воды. Результаты показали увеличение добычи нефти при уменьшении минерализации воды.

На рисунке 8.1 McGuire et al. [72]; Webb et al. [87] демонстрируется, как снижение солености рассола приводит к снижению остаточной нефтенасыщенности или, другими словами, как уменьшение солености в рассоле способствует увеличению добычи нефти. Рисунок 8.1 показывает, что уменьшение солености рассола всегда приводит к снижению остаточной нефтенасыщенности, то есть увеличению добычи нефти. Замечено, что при уменьшении солености рассола более чем на 80%, наблюдается значительное увеличение добычи нефти.

Однако при закачке морской воды увеличения нефтеотдачи не было, даже в том случае, когда минерализация морской воды была меньше минерализации пластовой воды. Объяснение такому явлению авторы в своей работе не дали. Следует отметить, закачка слабо- и высокоминерализованной воды производилась при одинаковой начальной водонасыщенности керн. Графики, показывающие динамику нефтеизвлечения, изображены на рис. 8.1.

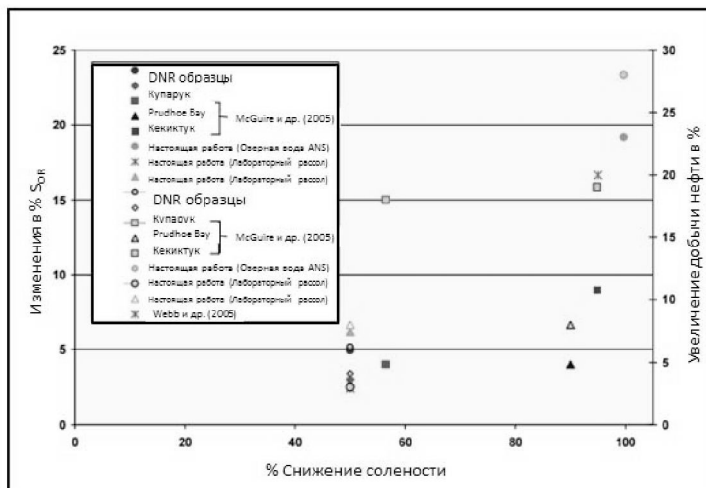


Рис. 8.1. Увеличение добычи нефти в % / Изменение S_{OR} в % при снижении солености рассола для различных исследований (McGuire et al. [72], Webb et al.) [87]

Из рис. 8.2 видно, что до подхода фронта вытеснения к концу образца ядра добывается только безводная нефть. После прокачки одного порового объема воды, когда фронт вытеснения подошел к концу образца, нефть добывалась в незначительных количествах, либо ее добыча полностью прекращалась.

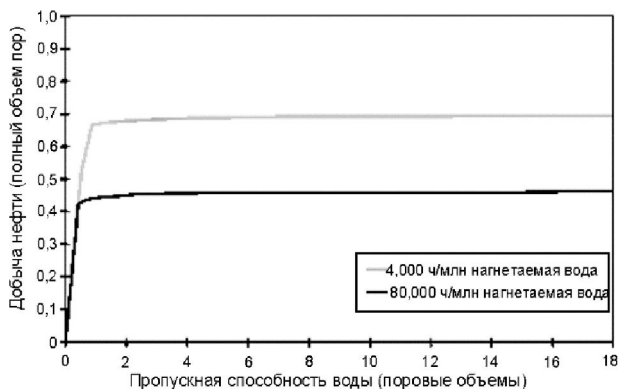


Рис. 8.2. Сравнение характеристик добычи вторичных методов при пластовых условиях закачки слабоминерализованной воды и высокоминерализованного заводнения (Михайлов Н.Н. и др.) [22]

Результаты исследований компании British Petroleum показали, что технология, основанная на закачке слабоминерализованной воды, позволяет увеличить эффективность обычного заводнения на 10–55%.

Крупные нефтяные компании (Total S.A., Royal Dutch Shell, Statoil ASA) и университеты разных стран мира работают в этом направлении.

Возрастающее с каждым годом количество публикаций свидетельствует о высоком интересе к этой теме.

8.4. Механизм вытеснения нефти при закачке слабоминерализованной воды

Роль в организации взаимодействия нефть–порода проявляется в нескольких аспектах. В присутствии воды на поверхности пород и нефти получают заряд. Полярные функциональные группы, относящиеся и к породам, и к сырой нефти могут проявлять себя как кислоты (отдавая протон и становясь отрицательно заряженными) и основания (присоединяя протон и получая положительный заряд). Есть два основных пути, согласно которым явление образования поверхностного заряда влияет на взаимодействия между природной нефтью, рассолом и твердыми поверхностями.

Влияние поверхностных сил в стабилизации тонкой пленки воды между породой и нефтью наиболее значительно, когда минерализация фазы рассола является низкой. При более высоких значениях минерализации, появляются ограничения теории действия поверхностных сил. Значение сил, не относящихся к электростатическим и силам Ван-дер-Ваальса, значительно возрастает. Для данных поверхностей нефти или породы, поверхностный заряд зависит от степени реакций диссоциации кислоты/основания, которые в свою очередь зависят от показателя pH на поверхности. Для некоторых составов растворов солей, поверхности раздела нефть–вода и твердое тело–вода будут иметь

один и тот же заряд и в результате отталкивание стабилизирует промежуточную (переходную) пленку воды. Если водная пленка является стабильной, могут поддерживаться условия сильной гидрофильности. Если нет, то разрыв водной пленки позволяет протекать взаимодействиям, изменяющим смачивание.

Потеря равновесного состояния водной пленки является лишь первым шагом в изменении смачивания. На данном этапе компоненты природной нефти на межфазной поверхности нефть–рассол могут адсорбироваться на твердой поверхности. Кремневые поверхности отрицательно заряжены при значениях $\text{pH} > 2$; положительно заряженные азотистые основания могут адсорбироваться. Кальцитовые поверхности являются более сложными, но могут быть положительно заряжены при значениях $\text{pH} < 9.5$, что приводит к повышенной адсорбции кислот.

Если присутствуют ионы Ca^{2+} , они маскируют чисто кислотные/основные взаимодействия. Возможны несколько взаимодействий: нефть–Ca–нефть; порода–Ca–порода; нефть–Ca–порода. Первые два могут ограничить изменение смачиваемости, тогда как последнее стимулирует его.

В настоящее время авторы научных публикаций на основе имеющихся экспериментальных данных выделяют несколько процессов, приводящих к изменению смачиваемости. Эти процессы происходят в системе природная нефть/вода/порода в пластовых условиях.

1. *Многокомпонентный ионный обмен*, происходящий в пласте между заряженными поверхностями породы и закачиваемой минерализованной водой. В пластовых условиях компоненты нефти адсорбируются на минералах, слагающих коллектор, и изменяют смачиваемость. При закачке слабоминерализованной воды, многовалентные катионы, имеющие большую электрохимическую активность, замещают полярные компоненты нефти, в результате происходит десорбция последних и гидрофилизация пласта. Как показали исследования, многовалентные катионы, которые находятся в реликтовой (связанной) минерализованной воде, способствуют увеличению нефтеотдачи при закачке слабо-

минерализованной воды. Изменения в ионообменном равновесии при слабой минерализации приводят к возникновению подвижности прочно адсорбированной, связанной со скелетом нефти. В результате разрыва связей, удерживающих нефть на внутривывальной поверхности, происходит гидрофилизация и, как следствие, увеличение нефтеотдачи пласта.

2. *Эффект двойного электрического слоя.* Двойной электрический слой образуется на межфазных поверхностях в результате избыточной поверхностной энергии соприкасающихся фаз. Двухфазная система стремится к уменьшению поверхностной энергии, что приводит к упорядочиванию полярных молекул и ионов в поверхностном слое, после чего соприкасающиеся фазы принимают заряды противоположного знака и равной величины. Исследованиями установлено, что при закачке слабоминерализованной воды происходит *возрастание электрокинетического потенциала (дзета-потенциала)* двойного электрического слоя (рис. 8.6), в результате чего происходит гидрофилизация. Другими словами, расширение области двойного электрического слоя из-за низкой минерализации приводит к ускорению десорбции полярных компонентов нефти с поверхности глин (рис. 8.7). Следствием этих процессов является гидрофилизация и увеличение нефтеотдачи.

Не менее важным фактором является изменение величины площади поверхности межфазного раздела вода /нефть при изменении минерализации закачиваемой воды. Как показали исследования (Abhijit Dandekar, Shirish Patil, Santanu Khataniar) на примере нефтей одного из месторождений Аляски, межфазная площадь меняется.

На рис. 8.3 приведены значения остаточного нефтенасыщения (S_{or}) и удельной площади поверхности раздела в зависимости от объемной концентрации NaCl в закачиваемой воде.

Как видно из рисунка 8.3, величина остаточной нефтенасыщенности падает с уменьшением солености, в то время, как площадь межфазного раздела меняется немонокотонно с уменьшением солености и достигает своего максимума при солености $\sim 2\%$.

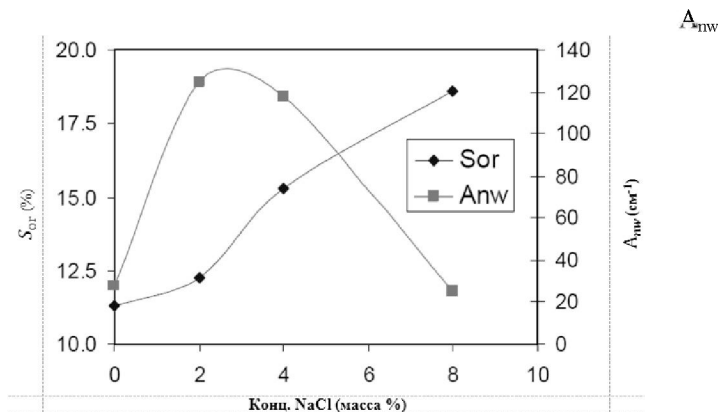


Рис. 8.3. Остаточная насыщенность Декана S_{or} и особая поверхность раздела нефть/вода A_{nw} в противовес солености. Сниженная S_{or} с пониженной соленостью, пока a_{nw} достигала максимума при солености ~2%

3. *Снижение межфазного поверхностного натяжения.* Заводнение слабоминерализованной водой действует подобно закачке в пласт щелочного раствора: *снижается значение межфазного поверхностного натяжения* для пластовой воды и нефти (рис. 8.4)

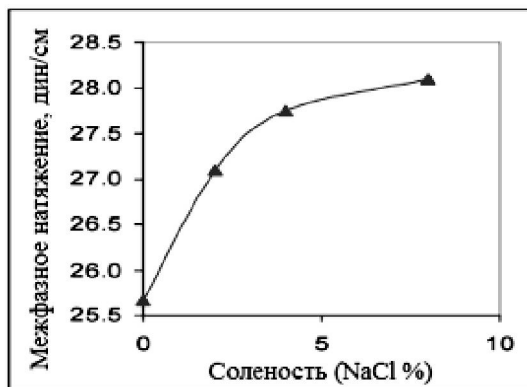


Рис. 8.4. Межфазное натяжение между нефтью и водой в зависимости от концентрации раствора соли в воде

4. *Остаточная нефть* в виде капель и пленки, которые прилипли к твердой поверхности породы, хорошо отмывается и увлекается к добывающим скважинам. Как следствие, уменьшается остаточная нефтенасыщенность.

5. *Повышение показателя рН*. Рост показателя рН закачиваемой воды (пресная вода имеет более высокий показатель рН, чем пластовая вода) приводит к *изменению характера смачиваемости горной породы*. Коллектор становится преимущественно смачиваемым водой, а не нефтью (происходит гидрофилизация породы), что обуславливает повышение нефтеотдачи.

Необходимо отметить, что изменение показателя *рН* закачиваемого раствора оказывает влияние на характеристики двойного электрического дзета-потенциала (рис. 8.5).

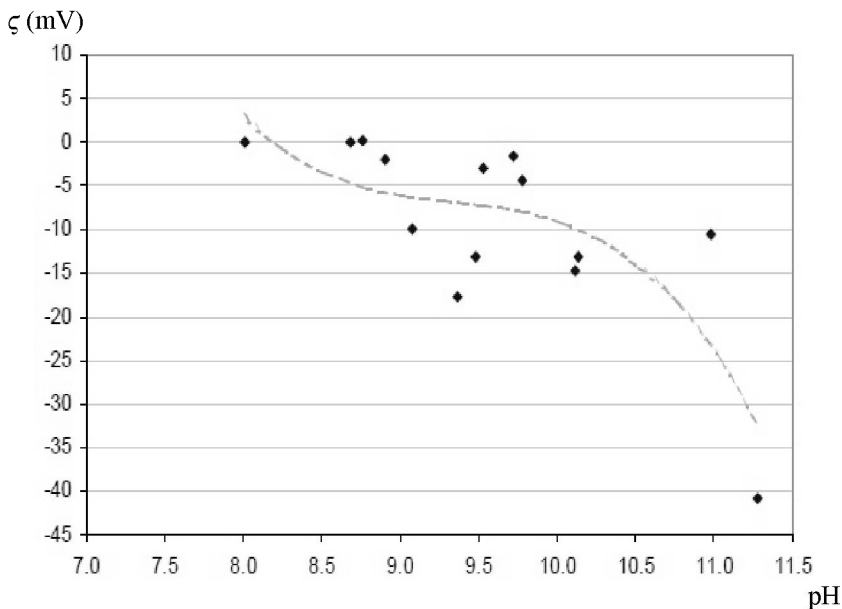


Рис. 8.5. Зависимость дзета-потенциала ζ (mV) от рН-раствора для кальцитового порошка (концентрация раствора МNaCl 0,01 (Norman K. Morrow, Sill Buckley)

Как видно из рис. 8.5, когда показатель *рН* раствора составляет ~8–10, дзета-потенциал принимает значения, близкие к нулю.

6. Омыление и эффекты поверхностно-активных веществ.

Данные процессы осуществляются при контакте слабоминерализованного раствора, имеющего повышенные значения показателя рН, с пластовой нефтью. Происходит омыление присутствующих в нефти кислотных и полярных компонентов.

7. *Эффект диспергирования глинистых частиц* происходит при взаимодействии слабоминерализованных вод с глинистыми минералами. Слабоминерализованная вода способствует гидратации глинистых частиц, что приводит к уменьшению фазовых проницаемостей по воде и нефти [14].

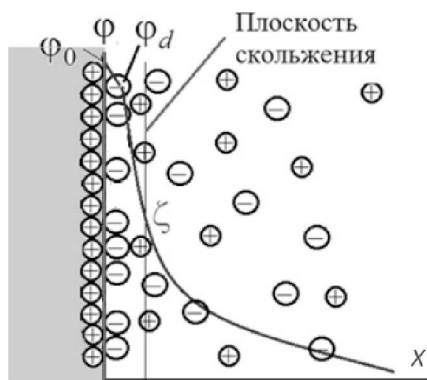


Рис. 8.6. Схема строения двойного электрического слоя.

ϕ_0 – потенциал стенки; ϕ_d – потенциал Штерна,

ζ – электрокинетический потенциал

Определяющую роль в механизме вытеснения нефти при закачке слабоминерализованной воды играет ионно-обменный процесс между флюидами и породой.

Можно условно разделить коллектора на те, в которых присутствуют глинистые минералы (глинистый цемент) и на те, в которых их содержание мало. Для коллекторов с малым содержанием глинистых минералов преобладают процессы ионного обмена, а для коллекторов со значительным содержанием таких минералов – процессы набухания и диспергирование глинистых частиц. В терригенных коллекторах доля глинистых минералов может

составлять до 20–50%, а в карбонатных до 5–10% [38]. При коэффициенте глинистости $K_{\text{гл}}$ (доля глинистых минералов в общем объеме скелета породы) выше 15–20% порода–коллектор почти непроницаема [39].

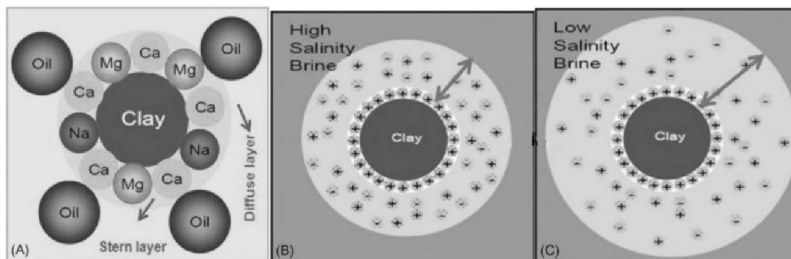


Рис. 8.7. А) Схема двойного электрического слоя и нефтяных компонентов, адсорбированных на двухвалентных поверхностях двойного электрического слоя; В) толщина двойного электрического слоя, при контакте воды высокой минерализации с поверхностью глины; С) толщина двойного электрического слоя, при контакте воды низкой минерализации с поверхностью глины (по Lee, 2010) [67; 74]

Смачиваемость поверхности горной породы, с электрохимической точки зрения, является следствием зарядовых взаимодействий, которые действуют между породой, нефтью и водой, причем силы этих взаимодействий действуют сильнее между породой и нефтью, чем между породой и водой (см. Главу 6). Объясняется это тем, что поверхность частиц горной породы и пластовая вода первоначально заряжены положительно, глинистые частицы и нефть имеют отрицательный заряд. Ослабление зарядовых взаимодействий, описанных выше, между нефтью и породой обеспечивает процесс гидрофилизации породы. Установлено, что наличие глинистых частиц в коллекторе способствует механизму гидрофилизации при закачке слабоминерализованных вод.

Для коллекторов с наличием глинистых минералов, глинистые частицы создают избыточный отрицательный заряд, который притягивает растворенные в пластовой воде, положительно заряженные ионы (рис. 8.8а). Положительно заряженные двухва-

лентные ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , присоединенные к глинистым частицам, также притягиваются к полярным компонентам нефти (таким как асфальтены, нафтеновые и асфальтогеновые кислоты, смолы), тем самым, играют роль связующего звена, удерживающего нефть на поверхности породы, как показано на рисунке 8.8. Закачка слабоминерализованной воды способствует уменьшению электростатической силы, что приводит к отрыву и миграции верхнего слоя глинистого материала, на котором адсорбированы полярные компоненты нефти.

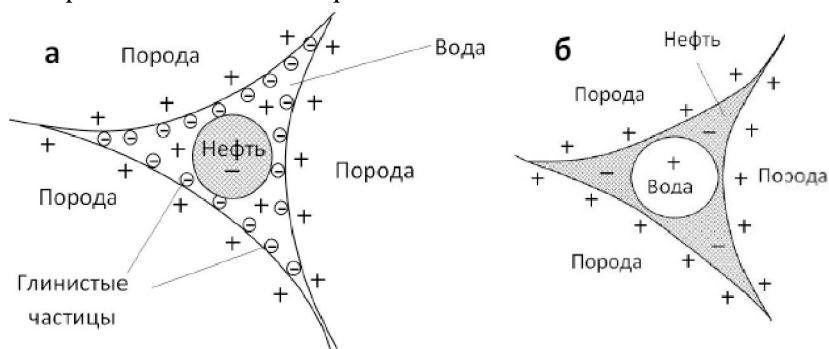


Рис. 8.8. Начальное распределение зарядов в системе порода–нефть–вода: гидрофильный коллектор (а), гидрофобный коллектор (б) (V. Akhmetgareev, R. Khisamov) [44]

Для случая, когда количество глинистых частиц в породе незначительно, все заряженные поверхности в контакте с пластовой водой имеют доступ к ионам вблизи поверхности (двойной электрический слой). Несмотря на то, что концентрация ионов Na^+ и Cl^- в пластовой воде высокая, они не принимают активного участия в процессе изменения смачиваемости породы. Концентрация отрицательно заряженных ионов CO_3^{2-} и SO_4^{2-} в пластовой воде невелика, поэтому она имеет положительный заряд. Связь между поверхностью породы, имеющей положительный заряд, и отрицательно заряженной карбоксильной группой нефти $-\text{COO}^-$ очень сильная. Поэтому крупные молекулы нефти могут удерживаться на поверхности пород. Следовательно, угол смачивания породы водой большой, и порода характеризуется как гидрофобная

(рис. 8.8б). Разрыв связей, удерживающих нефть на поверхности породы, обуславливает увеличение нефтеотдачи (рис. 8.9) [22].



Рис. 8.9. Механизм увеличения нефтевытеснения за счет гидрофилизации поверхности породы

Состав пластовой воды, как уже отмечалось выше, влияет на смачиваемость пород. Ионы сульфата SO_4^{2-} являются самыми активными в процессе смачиваемости в карбонатных породах, однако их содержание в пластовой воде очень невелико. При закачке слабоминерализованной воды, ввиду расширения области двойного электрического слоя, ионы SO_4^{2-} адсорбируются на положительно заряженную поверхность породы и таким образом снижают положительный заряд породы. Это приводит к уменьшению угла смачивания водой, и как следствие, порода становится более гидрофильной.

Присутствие ионов сульфата в закачиваемой воде увеличивает гидрофильность в карбонатной породе [78], следовательно, дополнительная нефть может быть вытеснена из пор, что обуславливает снижение остаточной нефтенасыщенности и увеличение нефтеотдачи.

Согласно имеющимся исследованиям, при заводнении слабоминерализованной водой основным процессом для карбонатных коллекторов является многокомпонентный ионный обмен и, как следствие, изменение смачиваемости. Для терригенных коллекторов, из-за более сложного минералогического состава, преобладает процесс диспергирования глинистых частиц и их миграция.

Экспериментально установлено, что ионы Mg^{2+} в слабоминерализованной воде способны замещать ионы Ca^{2+} на поверхности карбонатного коллектора, что проиллюстрировано уравнением $CaCO_3 + Mg^{2+} \leftrightarrow MgCO_3 + Ca^{2+}$.

На рисунке 8.10 представлена схема предполагаемого процесса изменения смачиваемости поверхности карбонатной породы при заводнении слабоминерализованной водой.

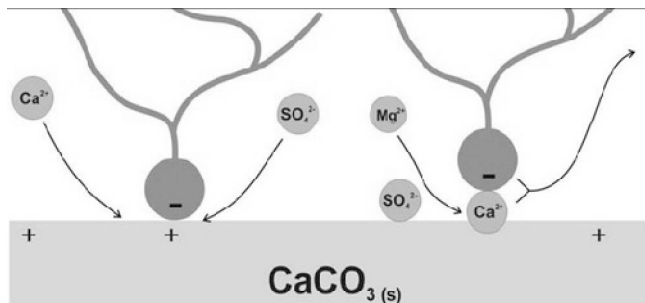


Рис. 8.10. Схема предполагаемого процесса изменения смачиваемости поверхности карбонатной породы при заводнении слабоминерализованной водой (Y. Zhang, N.R. Morrow) [89]

На рисунке 8.11 представлен предполагаемый механизм дезагрегации (диспергации) глинистых минералов с образованием взвесей и коллоидных растворов, и последующее влияние частиц взвеси на процесс фильтрации при слабоминерализованном заводнении.

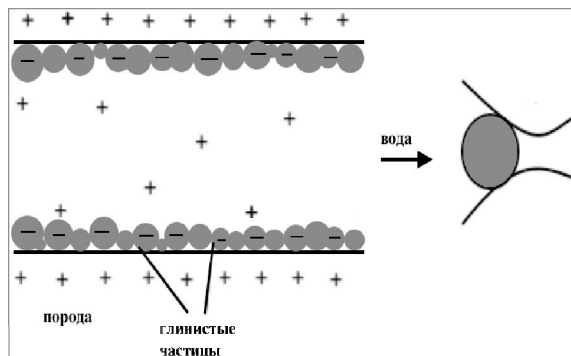


Рис. 8.11. Механизм дезагрегации глинистой компоненты и последующее влияние частиц взвеси на процесс фильтрации

Помимо вышеперечисленных процессов, в пласте параллельно могут проходить **процессы, негативно влияющие на нефтеотдачу**.

Очевидным негативным фактором при заводнении водой, отличной по составу от пластовой воды, является снижение проницаемости коллектора из-за набухания и диспергирования глин. При увеличении объема глинистого цемента в несколько раз, в результате изменения структуры пор и поровых каналов, проницаемость породы может уменьшиться в десятки раз. Набухание глинистых минералов повышается при уменьшении минерализации закачиваемой воды, что связано с ионным обменом, приводящим к поглощению глинами воды и преобразованию одних минералов в другие [31]. Величина и характер набухания глин зависит от ряда факторов. Основными факторами являются: минеральный состав закачиваемой воды, структура и состав глинистых минералов.

Однако авторы некоторых работ отмечают положительные эффекты от набухания глинистого цемента на процесс вытеснения нефти [11; 33; 35]. Изменение структуры порового пространства коллектора приводит к уменьшению значений коэффициента эффективной пористости, вследствие чего происходит «выжимание» части нефти из пласта. При этом фазовая проницаемость по воде снижается, а по нефти увеличивается.

Следующим негативным фактором при заводнении водой слабой минерализации является биоценоз [32]. При использовании пресной воды большую опасность представляют сульфатвосстанавливающие бактерии, часто присутствующие в пресных водах.

Немаловажной задачей при закачке жидкости, отличной от состава пластовой воды, является предотвращение процесса солеобразования. Выпадение осадка в виде соли происходит при смешении вод разного состава. Концентрация ионов может резко возрасти и превысить значение растворимости для соответствующего соединения, и тогда оно выпадет в осадок.

Вышеописанные механизмы изменения смачиваемости в системе вода–нефть–пласт при закачке слабоминерализованных вод характеризуют возможные сценарии реализации технологий повышения нефтеотдачи при слабоминерализованном заводнении. Однако ни один из этих механизмов не является доминирующим для всех нефтяных резервуаров, так как степень значимости отдельных процессов в различных геолого-технологических условиях изменяется. Это следствие широкого разнообразия связей параметров разработки с физическими свойствами горных пород, флюидов в пластовых условиях и нагнетаемых в пласт жидкостей.

В некоторых работах [63], [45] авторы указывают, что при заводнении слабоминерализованной водой эффект может достигаться в результате проявления нескольких механизмов, которые действуют одновременно. В то же время вклад каждого из них в эффективность данного метода увеличения нефтеотдачи может быть различным.

Вызывают интерес результаты экспериментов по сравнительному анализу изменения смачиваемости и остаточной нефтенасыщенности при вытеснении нефти минерализованной и пресной озерной водой, приведенные S. Kulathu, A.Y. Dandekar, S. Patil, S. Rkataniar [66]. При использовании ядра Berea и природных нефтей одного из месторождений Аляски было обнаружено незначительное изменение индекса смачиваемости (рис. 8.12) и почти двукратное изменение значений остаточной нефтенасыщенности (рис. 8.13).

Зависимость нефтеотдачи от объема закачанной воды показано на рис. 8.14. Как видно из рис. 8.14, процесс вытеснения нефти минерализованной водой практически завершается при прокачке двух поровых объемов, в то время как при использовании пресной озерной воды стабилизация нефтеотдачи наступает лишь при прокачке восьми поровых объемов.

Сравнение экспериментально определенной динамики заводнения, показанное на рис. 8.14, иллюстрирует эффект увеличения текущей нефтеотдачи при прокачке минерализованной воды

(только при закачке одного или немного более поровых объемов воды), в то время как при заводнении озерной водой формирование остаточной нефтенасыщенности достигается лишь при дополнительной прокачке шести и более поровых объемов.

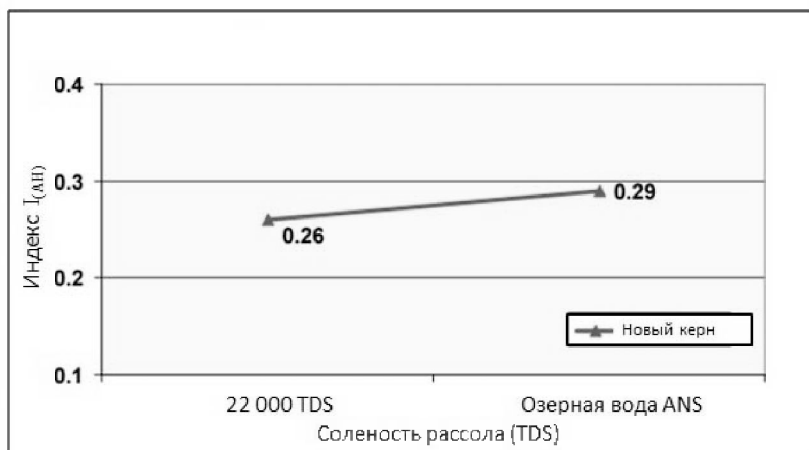


Рис. 8.12. Влияние солености пластового рассола на смачиваемость

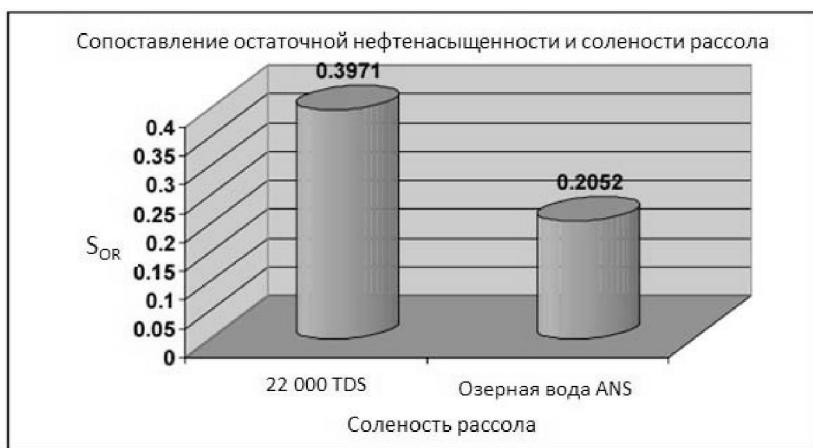


Рис. 8.13. Влияние солености рассола на остаточную нефтенасыщенность

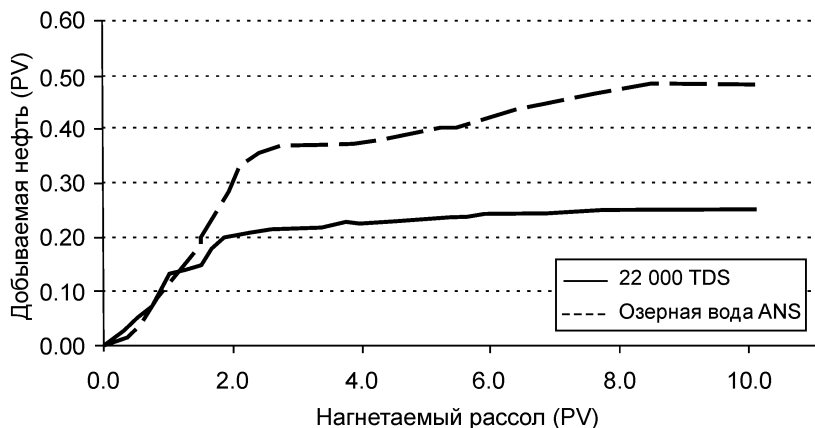


Рис. 8.14. Динамика текущей нефтеотдачи при закачке минерализованной и озерной воды

8.5. Влияние структуры и подвижности остаточной нефти на эффективность слабоминерализованного заводнения

Успешное решение проблемы повышения нефтеотдачи посредством закачки слабоминерализованной воды наталкивается на трудности, связанные с традиционными представлениями об остаточной нефтенасыщенности как об одном из петрофизических свойств, присущих коллектору. Согласно используемому в промышленности общепринятому российскому стандарту (ОСТ 39-195-86), а также стандартным методикам, используемым в США, остаточная нефтенасыщенность определяется при фиксированных условиях вытеснения и считается неизменной величиной для определённых значений фильтрационно-емкостных свойств пласта-коллектора. Априори считается, что в определенном диапазоне фильтрационно-емкостных свойств остаточное нефтенасыщение не зависит от физико-гидродинамических условий вытеснения и не может быть изменено посредством новых технологических решений по заводнению. Однако такие представления противоречат описанным выше экспериментам, кото-

рые демонстрируют изменения коэффициентов вытеснения (остаточной нефтенасыщенности) при проведении стандартных испытаний по вытеснению с заменой пластовой воды на пресную. В работах [23; 13; 18; 21; 27; 40; 42; 46; 49; 50; 52; 53; 55; 56; 57; 58] приведены экспериментальные данные, демонстрирующие изменения остаточной нефтенасыщенности (ОНН) в условиях меняющихся режимов вытеснения.

Исследования в области физики пласта. Нами ранее показано, что остаточная нефтенасыщенность представляет собой сложную динамическую систему, в которой выделяется как условно-подвижная компонента, так и прочно связанная часть остаточной нефти [13; 18]. Если значение прочно связанной части остаточной нефтенасыщенности контролируется фильтрационно-емкостными и поверхностными свойствами пласта, то величина условно подвижной остаточной нефтенасыщенности определяется не только фильтрационно-емкостными свойствами пласта, но и условиями вытеснения нефти (скорость вытеснения, соотношение вязкостей нефти и воды, поверхностное натяжение, смачиваемость и другие параметры). Изменение условий вытеснения в процессе заводнения пластов формирует неоднородное поле остаточной нефтенасыщенности, которое реагирует на технологические параметры вытеснения [13; 18; 21; 27].

Как показали недавние исследования, учет структуры и подвижности остаточной нефти позволяет по-новому подойти к проблемам доизвлечения остаточных запасов и более достоверно оценить эффективность технологий повышения нефтеотдачи [15; 16].

При малых скоростях вытеснения, близких к скорости капиллярной пропитки, формируются максимально возможные значения остаточной нефтенасыщенности. По мере роста скорости вытеснения достигнутые при пропитке значения остаточной нефтенасыщенности остаются практически неизменными, однако при достижении некоторой критической скорости вытеснения они уменьшаются, и имеет место переход от капиллярного режима образования остаточной нефтенасыщенности к капиллярно-напорному. Критическое значение скорости вытеснения характе-

ризует *порог мобилизации остаточной нефти*, образовавшейся при капиллярном режиме. При дальнейшем увеличении скорости вытеснения значения остаточной нефтенасыщенности уменьшаются, уменьшение происходит до значений второй критической скорости, отделяющей капиллярно-напорный режим образования остаточной нефтенасыщенности от автомодельного режима. Второе значение критической скорости – *порог вытеснения остаточной нефти*, характеризующий полное вытеснение условно подвижной части остаточной нефтенасыщенности. Дальнейший рост скорости вытеснения уже не вызывает изменений остаточной нефтенасыщенности, так как остаточная нефть представлена уже только прочно связанной частью остаточной нефти. Этот режим, в соответствии с исследованиями и терминологией Д.А. Эфроса, назван нами *автомодельным* [13].

В целях обобщения результатов экспериментов нами предложено рассматривать не значение скорости вытеснения, а отношение гидродинамического перепада давления к капиллярному [12; 13]. При капиллярном режиме гидродинамическим перепадом можно пренебречь и считать, что глобулы капиллярно-защемлённой нефти формируются исключительно за счет капиллярных сил. При капиллярно-напорном режиме имеет место равновесие – гидродинамический перепад давления уравнивается капиллярным. В автомодельном режиме доминируют напорные гидродинамические силы. Исходя из условия капиллярно-напорного равновесия, было получено соотношение, связывающее значение коэффициента остаточной нефтенасыщенности ($K_{но}$) со значениями обобщенного капиллярного числа (Π) [13].

$$K_{но} = 1 - K_{во} - C\Pi^f \quad (8.2),$$

где Π характеризует соотношение напорных и капиллярных сил,

C и f – коэффициенты, зависящие от структуры порового пространства,

$K_{во}$ – коэффициент остаточного водонасыщения.

Для гидрофильных пластов, пренебрегая эффектами структуры порового пространства, получаем общепринятое упрощённое вы-

ражение для отношений гидродинамического перепада давления к капиллярному в виде безразмерного капиллярного числа (N_c)

$$N_c = \frac{v \cdot \mu}{\sigma} \quad (8.3),$$

где v и μ – скорость вытеснения и вязкость вытесняющего агента
 σ – межфазное натяжение на границе нефть – вытесняющий агент.

Порогу мобилизации соответствует критическое значение капиллярного числа N_{c1} , порогу вытеснения N_{c2} .

Эффекты снижения значений остаточной нефтенасыщенности при закачке слабоминерализованной воды, очевидно, связаны с изменениями значений капиллярного числа и режима образования остаточной нефтенасыщенности. Поскольку значения остаточной нефтенасыщенности контролируются скоростью (градиентом давления), вязкостью вытесняющей воды и межфазным натяжением, то все эти параметры изменяются при смене минерализации закачиваемых вод.

Экспериментальная часть. Имеющиеся эксперименты убедительно демонстрируют изменение остаточной нефтенасыщенности с изменением минерализации закачиваемых вод (например, рис. 8.13).

Однако эти эксперименты проведены при строго фиксированных условиях вытеснения при капиллярном режиме [48; 54] или в условиях напорного вытеснения, без привязки к конкретным значениям капиллярного числа. Следовательно, оценить эффективность увеличения нефтеотдачи, при изменяющихся в широких диапазонах условиях вытеснения на основе данных этих экспериментов невозможно.

Для решения проблемы Н.Н. Михайловым и С.В. Мелехиным в 2015–2016 гг. были поставлены специальные эксперименты в широком диапазоне условий формирования остаточной нефтенасыщенности для всех трех режимов ее образования. Задача экспериментов – оценка эффектов изменения остаточной нефтенасыщенности в широком диапазоне условий вытеснения при закачке как пластовой, так и слабоминерализованной воды.

Характеристика объектов исследования. В качестве объекта исследования были выбраны образцы керна терригенного коллектора. Характеристики исследуемых образцов даны в таблице 8.4.

Таблица 8.4

№ п/п	Лабораторный номер образца	Параметры образцов керна				
		Длина L, см	Диаметр D, см	Пористость, $K_{п}$, %	Объем пор, $см^3$	Газопроницаемость, $K_{пр}$, $10^{-3} мкм^2$
1	2	4	5	6	7	8
1	610	3,09	3,02	16,81	3,72	197,90
2	606	3,09	3,02	17,02	3,77	142,70
3	644	3,09	3,02	15,43	3,42	38,39
4	645	3,09	3,02	16,13	3,57	28,77
5	586	3,09	3,02	10,05	2,23	9,19
6	607	3,09	3,02	7,27	1,61	3,34

Образцы находились в пластовых термобарических условиях. В качестве модели нефти использовалась изовязкостная модель со свойствами и компонентным составом, соответствующим пластовой нефти. В качестве модели пластовой воды использовался водный раствор NaCl с минерализацией 240 г/л. В качестве агента закачки тестировались высокоминерализованная пластовая вода (минерализация 240 г/л) и пресная вода (минерализация 0,60 г/л). Фильтрационные исследования проводились на установке УИК-4, позволяющей проводить эксперименты по моделированию многофазной фильтрации в условиях, моделирующих пластовые.

Методика проведения эксперимента. Как было отмечено, стандартная методика проведения экспериментов по вытеснению не позволяет изучать зависимость остаточной нефтенасыщенности от условий вытеснения (капиллярного числа) и рассматривает остаточную нефтенасыщенность как фиксированные свойства коллектора. Для решения поставленной задачи нами использовалась оригинальная экспериментальная процедура. На образцах керна с адекватной остаточной водонасыщенностью был реали-

зован процесс капиллярной пропитки путем погружения нефтенасыщенных образцов в емкость с моделью высокоминерализованной пластовой воды. Динамика насыщения определялась путем периодического взвешивания образца. Капиллярное вытеснение проводилось при пластовой температуре до стабилизации гидростатического веса (отсутствие изменений измеряемых параметров в течение 24 часов), после чего определялось значение остаточной нефтенасыщенности при пропитке.

После капиллярной пропитки образец керна помещали в кернодержатель фильтрационной установки. Для стабилизации свойств системы порода–флюид он выдерживался при термобарических условиях, соответствующих пластовым. Далее проводили вытеснение нефти водой при различных скоростях фильтрации, начиная с наименьшей, близкой к скорости капиллярной пропитки. Вытеснение на каждой ступени продолжали до момента стабилизации перепада давления и отсутствия нефти в выходящей жидкости. На каждой ступени определялся объем извлеченной нефти и рассчитывалась остаточная нефтенасыщенность.

Увеличение скорости вытеснения проводилось до выхода на автомодельный режим и достижения минимальных значений прочно связанной остаточной нефтенасыщенности. После окончания первой части экспериментов на образцах воссоздавалась начальная нефтенасыщенность, и эксперимент повторялся заново с использованием пресной воды.

В результате были получены зависимости остаточной нефтенасыщенности от капиллярного числа. Для удобства обработки экспериментальных данных и повышения надёжности их интерпретации было использовано не значение коэффициента остаточной нефтенасыщенности ($K_{но}$), а значение коэффициента водонасыщения полностью промытого керна, содержащего остаточную нефть ($K_{впп}$). Между этими коэффициентами имеется однозначная связь.

$$K_{впп} = 1 - K_{но}. \quad (8.4)$$

Для капиллярно-напорного режима соотношение (8.4) может быть представлено в удобном виде:

$$K_{\text{ВПП}}^* = A \cdot N_c^\alpha \quad (8.5),$$

где A и α – безразмерные параметры экспериментальной зависимости.

Результаты эксперимента. На рис. 8.15 приведены зависимости водонасыщенности полностью промытого образца керна ($K_{\text{ВПП}}$) от капиллярного числа для анализируемых образцов керна.

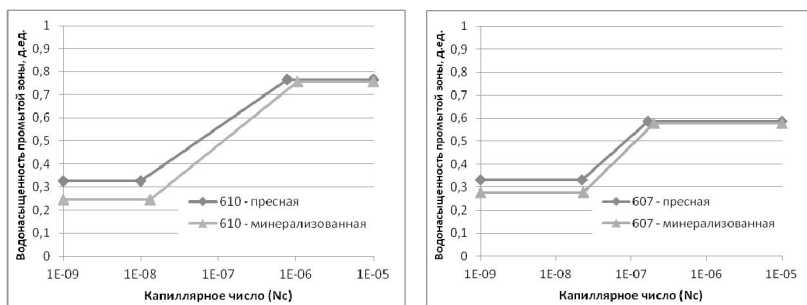


Рис. 8.15. Примеры зависимостей водонасыщенности промытой зоны от числа капиллярности при вытеснении пресной и минерализованной водами

Как видно из рисунка 8.15, зависимости от числа капиллярности при вытеснении нефти пластовой и слабоминерализованной водой различны. Максимальные отличия наблюдаются при капиллярном режиме образования остаточной нефтенасыщенности. При капиллярно-напорном режиме образования остаточной нефтенасыщенности различия в ее значениях (водонасыщения промытой зоны) уменьшаются. При автомодельном режиме различия в значениях остаточной нефтенасыщенности, практически, исчезают. Отличаются также коэффициенты в соотношении (8.5), которые характеризуют чувствительность остаточной нефтенасыщенности к изменению условий вытеснения. Как было показано ранее, значения этих коэффициентов зависят от фильтрационно-емкостных свойств и смачиваемости пласта [12].

На рисунке 8.16 даны зависимости множителя (A) от проницаемости и остаточной водонасыщенности для пластовой (минерализованной) и слабоминерализованной воды (пресной).

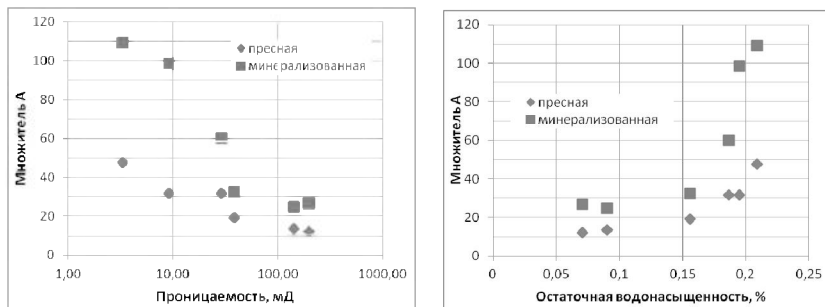


Рис. 8.16. Зависимости значения множителя А от проницаемости (слева) и от остаточной водонасыщенности (справа)

На рисунке 8.17 приведены зависимости показателя степени α от тех же параметров. Как следует из рисунков 8.16 и 8.17, значения параметров А и α для пресной и минерализованной воды различаются даже для одних и тех же значений фильтрационно-емкостных и поверхностных свойств. Это указывает на отличие значений остаточной нефтенасыщенности при заводнении пластовой и пресной водой в широком диапазоне условий вытеснения.

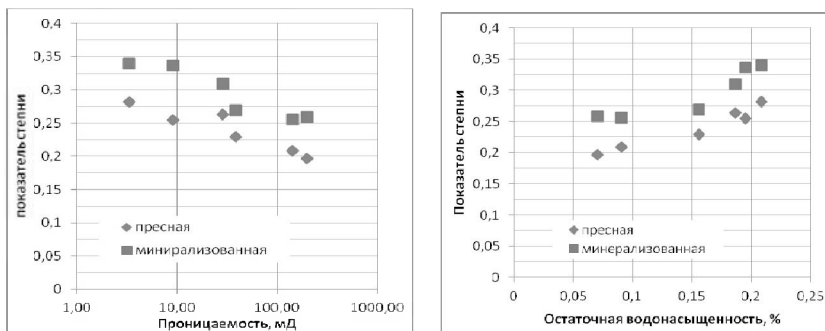


Рис. 8.17. Зависимости значения показателя степени А от проницаемости (слева) и от остаточной водонасыщенности (справа)

Важным результатом экспериментальных исследований является обнаружение изменения порога мобилизации (N_{c1}) и порога

вытеснения (N_{c2}) при смене пластовой воды на слабоминерализованную (рис. 8.18).

Как видно из рисунка 8.18, изменение минерализации в максимальной степени влияет на значения порога мобилизации (N_{c1}) и в минимальной степени – на значения порога вытеснения (N_{c1}).

Таким образом, результаты проведенного эксперимента наглядно демонстрируют влияние минерализации закачиваемой воды на значения и подвижность остаточной нефтенасыщенности в широком диапазоне изменяющихся условий вытеснения.

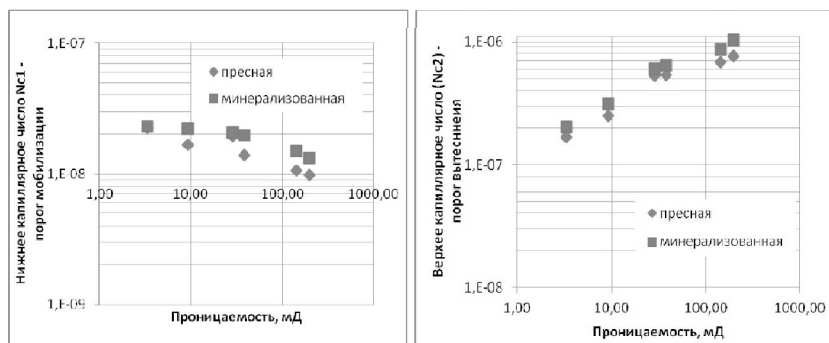


Рис. 8.18. Сопоставление значений порога мобилизации (слева) и порога вытеснения (справа) с проницаемостью при вытеснении нефти пресной и минерализованной водой

Гидродинамические исследования. Как было отмечено выше, замена пластовой воды на слабоминерализованную приводит к уменьшению остаточной нефтенасыщенности при фиксированных параметрах эксперимента. В общем случае при изменении минерального состава закачиваемой воды условие постоянства скорости вытеснения нефти (при проведении эксперимента) не адекватно условию постоянства соотношений гидродинамического и капиллярного перепада давлений. При закачке слабоминерализованной воды может изменяться проницаемость испытуемых образцов, что при постоянной скорости эквивалентно изменению действующего градиента давления. Таблица 8.5 [13] иллюстрирует влияние действующего градиента давления на остаточную

нефтенасыщенность при закачке воды с различной минерализацией в заглинизированный образец. Из данных таблицы 8.5 следует, что эффекты уменьшения остаточной нефтенасыщенности определяются увеличением действующего градиента давления.

Таблица 8.5

Минерализация воды % NaCl	ОНН %	Действующий градиент давления МПа/см
15	34,3	0,11
0	23,4	3,68
10	31,5	0,08
0,1	24,8	2,28
15	34,5	0,08
0,1	24,4	3,60
15	42	0,11
0,1	27,7	2,64

Специальные эксперименты по закачке вод с различной минерализацией, но с постоянными значениями действующего градиента давления наглядно продемонстрировали постоянство остаточной нефтенасыщенности (см. таблицу 8.6).

Таблица 8.6

Минерализация воды % NaCl	ОНН %	Действующий градиент давления МПа/см
10	54,6	0,275
0,5	54,6	0,247
0,1	54,6	0,247
10	52,9	0,247
0,5	52,9	0,247
0,1	54,8	0,247
10	57	0,275
0,5	57	0,247
0,1	57	0,247

Таким образом, для оценки эффективности повышения нефтеотдачи за счёт закачки слабоминерализованной воды необходимо использовать значение числа капиллярности в виде

$$N_C = \left| \frac{k_0}{\sigma_B} \vec{\nabla} p \right| \quad (8.6),$$

где k_0 значение проницаемости в данной точке пласта, $\vec{\nabla} p$ – локальный градиент давления, σ_B – коэффициент поверхностного натяжения для закачиваемой воды.

Для нахождения локального числа капиллярности использовался ранее разработанный метод [17; 25; 51].

Гидродинамическое моделирование нефтеотдачи при закачке пластовой и слабоминерализованной воды. Стандартные коммерческие симуляторы, используемые для моделирования нефтеизвлечения, не позволяют учитывать структуру и подвижность остаточной нефти. Они не пригодны для оценки нефтеотдачи при замене пластовой воды на слабоминерализованную. Для решения проблемы была использована оригинальная гидродинамическая модель [24].

Была рассмотрена задача доотмыва остаточной нефти из полностью промытого неоднородного пласта при изменении минерализации воды. Скорость фильтрации воды в произвольной точке неоднородного промытого пласта определяется согласно закону Дарси:

$$\vec{w}_B = - \frac{k_0(x, y)}{\mu_B} f_B(s_{B_{\text{ВПП}}}) \vec{\nabla} p_B \quad (8.7),$$

где $k_0 = k_0(x, y)$ – закон распределения абсолютной проницаемости пласта по латерали μ_B – вязкость воды; $f_B(s_B)$ – относительная фазовая проницаемость по воде для промытого пласта ($S_B = S_{B_{\text{ВПП}}}$). Коэффициент водонасыщенности промытого пласта ($S_{B_{\text{ВПП}}}$) связан с остаточной нефтенасыщенностью (S_{HO}) следующим образом: $S_{HO} = 1 - S_{B_{\text{ВПП}}}$. В свою очередь, остаточная нефтенасыщенность связана со значением локального капиллярного числа, что отражается в следующем выражении:

$$S_{\text{HO}} = \begin{cases} S_{\text{HO}}^{\text{max}}, & \Pi < \Pi_{\text{кр1}} \\ 1 - S_{\text{BO}} - C\Pi^{\alpha}, & \Pi_{\text{кр1}} \leq \Pi \leq \Pi_{\text{кр2}} \\ S_{\text{HO}}^{\text{min}}, & \Pi > \Pi_{\text{кр2}} \end{cases} \quad (8.8),$$

где C – коэффициент, характеризующий фильтрационно-ёмкостные свойства пласта, а α – коэффициент, который учитывает структуру порового пространства; S_{BO} – коэффициент остаточного водонасыщения.

Здесь параметр Π связан с упомянутым выше капиллярным числом Nc следующим образом: $\Pi = A * Nc$, где A – константа, характеризующая поровое пространство. При этом $\Pi_{\text{кр1}} = A * Nc_{\text{кр1}}$ и $\Pi_{\text{кр2}} = A * Nc_{\text{кр2}}$ – критические значения параметра при которых происходит смена режима образования ОН (порог мобилизации и порог вытеснения).

Следует отметить принципиальные различия моделирования для неоднородного пласта в сравнении с аналогичной проблемой для однородного пласта [24]. Дело в том, что в общем виде неоднородность как таковая подразумевает не только некоторое пространственное распределения коэффициента проницаемости, но и распределение других параметров. Так, $S_{\text{HO}}^{\text{max}} = S_{\text{HO}}^{\text{max}}(x, y)$, $S_{\text{HO}}^{\text{min}} = S_{\text{HO}}^{\text{min}}(x, y)$, $Nc_{\text{кр1}} = Nc_{\text{кр1}}(x, y)$, $Nc_{\text{кр2}} = Nc_{\text{кр2}}(x, y)$, $S_{\text{BO}} = S_{\text{BO}}(x, y)$, а также $A(x, y)$, $\alpha(x, y)$. В соответствии с полученными экспериментальными данными были использованы значения коэффициентов C , δ и константы A и корреляционные соотношения $S_{\text{HO}}^{\text{max}} = S_{\text{HO}}^{\text{max}}(k_0)$ и $S_{\text{HO}}^{\text{min}} = S_{\text{HO}}^{\text{min}}(k_0)$, $S_{\text{BO}} = S_{\text{BO}}(k_0)$, а остальные зависимости пересчитывались с помощью формулы (8.6) при заданном распределении абсолютной проницаемости $k_0 = k_0(x, y)$.

Для моделирования ставится краевая задача в квадратной области счёта с непроницаемой границей (ставится условие непротекания $\frac{d\bar{w}}{dn} = 0$). Внутри области действуют добывающие и нагнетательные скважины, параметры которых задаются функцией плотности источников и стоков.

Совместно с уравнением неразрывности $div(w) + V(x,y) = 0$, где $V(x,y)$ – функция плотности источников и стоков, рассматриваемая задача является в высокой степени нелинейной с коэффициентами, зависящими от градиента. Для её решения была использована методология численного моделирования на основе релаксационного итерационного метода с замороженными коэффициентами.

С учётом полученных экспериментальных данных и на основе выше описанной гидродинамической модели, был проведён ряд модельных численных исследований, призванных показать эффект от выбора вытесняющего агента при длительной разработке.

В качестве модельного был выбран неоднородный участок пласта AB_1^3 Ватинского месторождения с широким диапазоном изменения проницаемости. Для моделирования диапазон изменения проницаемостей, полученный в наших экспериментах, был приведён к диапазону изменения этого параметра на Ватинском месторождении. Анализировалась пятиточечная система расстановки скважин с плотностью сетки **10 га/скв.** Давление закачки в нагнетательных скважинах – **200 атм.**, забойное давление добывающих скважин **100 атм.**

В нашем случае значения максимальной и минимальной нефтенасыщенностей также зависят от коэффициента абсолютной проницаемости ($S_{\text{но}}^{\min} = S_{\text{но}}^{\min}(k_0(x,y)) = S_{\text{но}}^{\min}(x,y)$; $S_{\text{но}}^{\max} = S_{\text{но}}^{\max}(k_0(x,y)) = S_{\text{но}}^{\max}(x,y)$), поэтому для демонстрации *чистого эффекта* был использован нормированный коэффициент остаточной нефтенасыщенности, определяемый формулой (8.9):

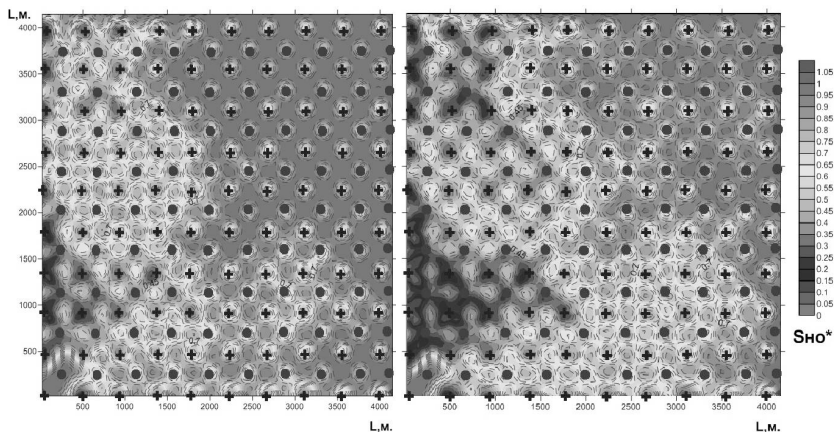
$$S_{\text{но}}^*(x,y) = \frac{S_{\text{но}}(x,y) - S_{\text{но}}^{\min}(x,y)}{S_{\text{но}}^{\max}(x,y) - S_{\text{но}}^{\min}(x,y)} \quad (8.9)$$

Результаты моделирования приведены на рисунке 8.19.

Как видно из рисунка 8.19, закачка пресной воды приводит к изменениям характера распределения остаточной нефтенасыщенности в межскважинном пространстве.

Моделирование показало, что при длительной закачке пластовой воды осреднённый по площади коэффициент остаточной

нефтенасыщенности равен **0,399**, тогда как при закачке пресной – **0,403**. Значения нормированного коэффициента соответственно равны **0,643** и **0,745**. То есть результаты моделирования демонстрируют положительный эффект от применения слабоминерализованной воды.



**Рис. 8.19. Результат моделирования длительной разработки с закачкой пластовой (слева) и пресной (справа) воды.
Карта нормированного коэффициента остаточной нефтенасыщенности**

Влияние изменения проницаемости на нефтеотдачу моделировалось путём введения специального коэффициента уменьшения проницаемости при закачке слабоминерализованной воды. Его значение менялось от своего минимального значения при максимальных значениях проницаемости до единицы при минимальной проницаемости.

Распределение контрастности проницаемости дано на рисунке 8.20.

Для выявления влияния снижения проницаемости на эффективность заводнения слабоминерализованной водой было проведено моделирование распределения ОНН при снижении проницаемости в результате закачки слабоминерализованной воды.

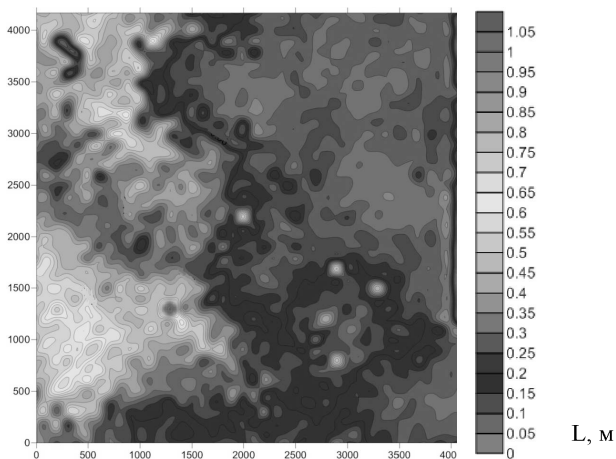


Рис. 8.20. Контрастность проницаемости для участка пласта AV_{13} Ватинского месторождения

Рассмотрены случаи снижения проницаемости в 10 и 100 раз. Результаты моделирования представлены на рисунках 8.21 и 8.22.

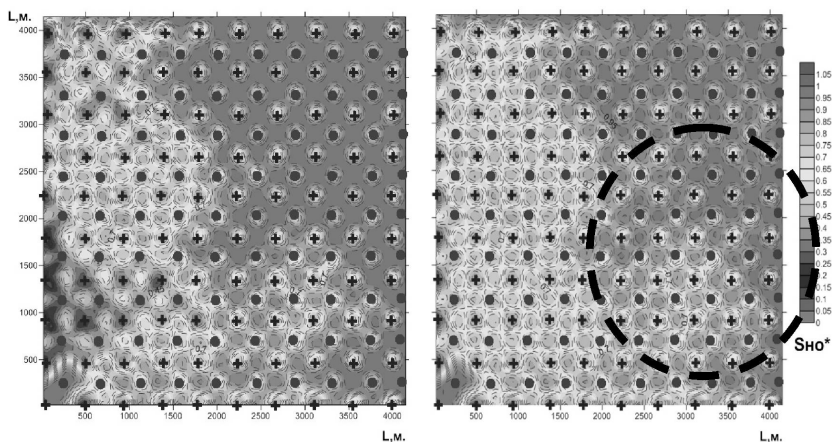


Рис. 8.21. Результат моделирования длительной разработки с закачкой пластовой (слева) и пресной (справа) воды. Карта нормированного коэффициента остаточной нефтенасыщенности. Модифицирующий множитель 0.1. Пунктиром выделены области, в которых происходит более эффективное вытеснение нефти, чем при закачке пластовой воды

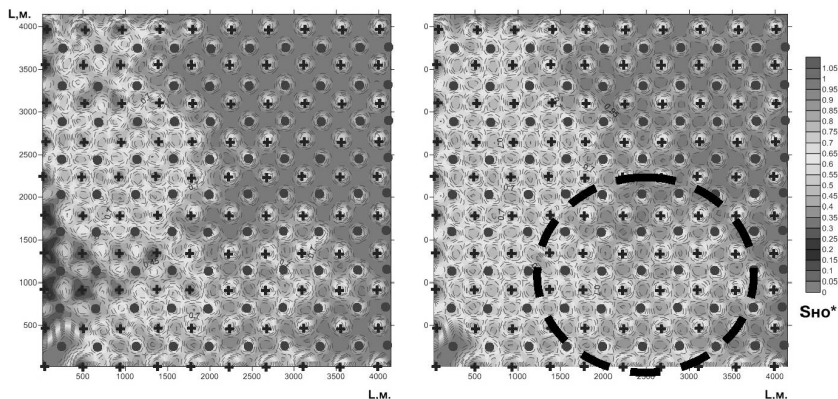


Рис. 8.22. Результат моделирования длительной разработки с закачкой пластовой (слева) и пресной (справа) воды.

Карта нормированного коэффициента остаточной нефтенасыщенности. Модифицирующий множитель 0.01. Пунктиром выделены области, в которых происходит более эффективное вытеснение нефти, чем при закачке пластовой воды

Как видно из Рисунка 8.21, с учётом изменения проницаемости абсолютный эффект от закачки пресной воды меняется на противоположный, а средний коэффициент меняется от **0,403** при закачке пластовой воды до **0,422** при закачке пресной. Значения нормированного коэффициента соответственно: **0,745** и **0,744**, что означает более интенсивное вытеснение на менее проницаемых участках, где эффект снижения проницаемости ниже. Однако *чистый эффект* всё ещё остается положительным.

Если же минимальное значение модифицирующего множителя будет равным **0,01**, то и *чистый эффект* от закачки пресной воды становится отрицательным. При этом ненормированный коэффициент остаточной нефтенасыщенности незначительно отличается от результата предыдущего моделирования и равен **0,426**, в то время как нормированный коэффициент уже меняется весьма существенно и равен **0,755**.

Как видно из проведённого моделирования, длительная закачка пресной воды при прочих равных условиях может оказывать разнонаправленное влияние на эффективность вытеснения

при разработке. Конечный эффект зависит от чувствительности минеральных компонентов породы к пресной воде и соотношения высокопроницаемых и низкопроницаемых участков. Хотя при высокой глинистости пласта закачка пресной воды не рекомендуется, следует отметить общую тенденцию к интенсификации отмыва остаточной нефти в низкопроницаемых участках.

Таблица 8.7

Жидкость закачки	Изменение проницаемости	$\langle S_{но}^* \rangle$	$\langle S_{но} \rangle$
Пластовая вода	Нет	0,745	0,403
Пресная вода	Нет	0,643	0,399
	множитель 0.1	0,744	0,422
	множитель 0.01	0,755	0,425

8.6. Закачка слабоминерализованных вод как третичный метод повышения нефтеотдачи

Все проведенные лабораторные эксперименты демонстрируют снижение остаточного нефтенасыщения за счет гидрофилизации внутривисочной поверхности. На практике процессы заводнения осуществляются непрерывно. Как было показано выше, при непрерывной закачке слабоминерализованных вод процесс достижения остаточного нефтенасыщения растягивается, по сравнению с аналогичным процессом, происходящим при закачке минерализованной воды. Это является ощутимым финансово-технологическим ограничением для технологий непрерывной закачки.

На рис. 8.23 представлено сравнение эффективности добычи нефти в лабораторной модели при использовании растворов различной солености.

В данном эксперименте нефтеотдача, полученная при использовании 4%-го солевого раствора, использовалась как базовый показатель для вторичной добычи нефти при закачке растворов с меньшей минерализацией. Третичная добыча осуществлялась путем последующей закачки более пресного раствора (2% и 1%).

Наблюдаемые на графике эксперимента «полки» демонстрируют достижение предельной нефтеотдачи при прокачке раствора фиксированной солености.

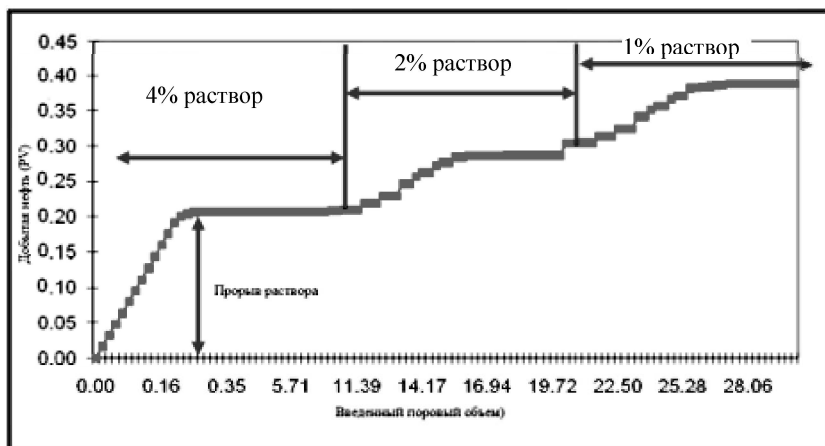


Рис. 8.23. Влияние закачки растворов с различной соленостью на добычу нефти

На рис. 8.24 показано изменение значений остаточного нефтенасыщения при уменьшении солености закачиваемого раствора.

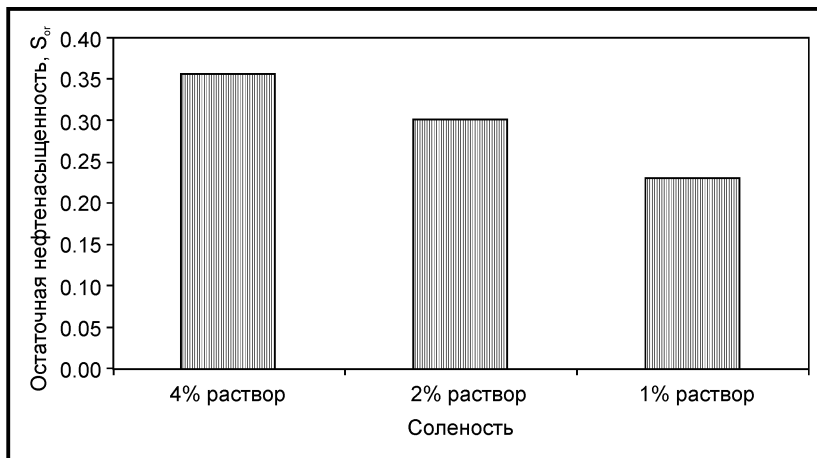


Рис. 8.24. Влияние изменения солености раствора на остаточную нефтенасыщенность

На рис. 8.23 и 8.24 представлены данные, наглядно показывающие увеличение нефтеотдачи (рис. 8.23) и снижение остаточной нефтенасыщенности (8.24) при уменьшении солености раствора. Однако наряду с увеличением нефтеотдачи происходит и рост количества добываемой воды. С уменьшением солености закачиваемой воды увеличивается и время прорыва воды.

Вариантом решения проблемы может стать использование закачек опресненной воды в виде оторочек. В этом случае может быть реализован циклический режим закачки слабоминерализованной воды на фоне предшествующей закачки соленых вод. Режим циклической закачки может быть осуществлен с помощью устройств синхронизации подачи раствора в насосной системе. Включение и выключение синхронизирующего устройства позволяет создавать требуемые водные оторочки заданной солености, что способствует постепенному (без прорывов) распространению слабоминерализованной жидкости по всему объему пласта.

Одно из основных преимуществ циклической закачки воды состоит в том, что остаточная нефтенасыщенность достигается раньше, чем при режиме непрерывного нагнетания. Это обстоятельство часто играет решающую роль на практике, поскольку для добычи из пласта 60% нефти, при непрерывной закачке воды путем нагнетания потребуется 1,5 порового объема воды, тогда как при циклической закачке воды – только 1 поровый объем. Это означает, что при одинаковом объеме закачиваемой воды (в циклическом случае) возможна бóльшая нефтеотдача. В работе Ivanov D.A., Araujo Fresky M.G. [61] в 2006 г. представлены результаты экспериментов, подтверждающие этот вывод. Авторами была выполнена циклическая и непрерывная закачка воды в идентичных условиях, которые показали более плавное вытеснение нефти водой при циклическом заводнении по сравнению с непрерывным заводнением. Хотя конечная нефтеотдача оказалась почти одинаковой в обоих случаях, текущая добыча нефти была выше при циклической закачке, что указывает на более быстрое достижение остаточной нефтенасыщенности. Эксперименты показали также, что при циклическом нагнетании требуется

меньшее количество воды для достижения конечной нефтеотдачи. Уменьшение скорости нагнетания и соблюдение более коротких интервалов импульсов нагнетания приводят к увеличению нефтеотдачи.

На рис. 8.25 даны экспериментальные соотношения остаточной нефтенасыщенности, полученные при циклической закачке опресненного раствора в течение 1 и 0,3 мин.

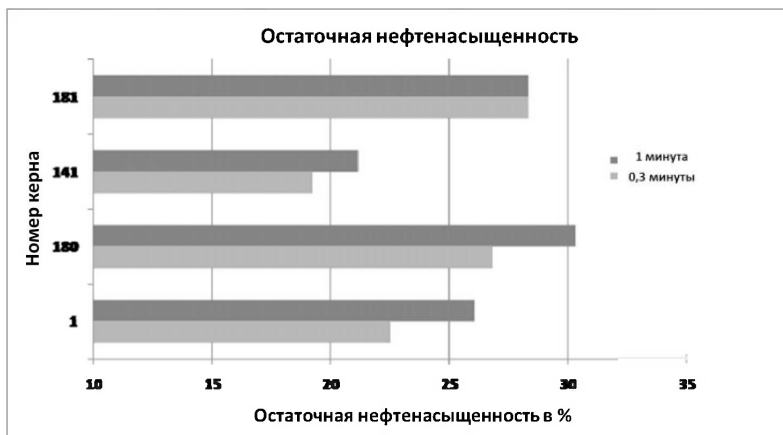


Рис. 8.25. Остаточная нефтенасыщенность (различные интервалы времени цикла закачки)

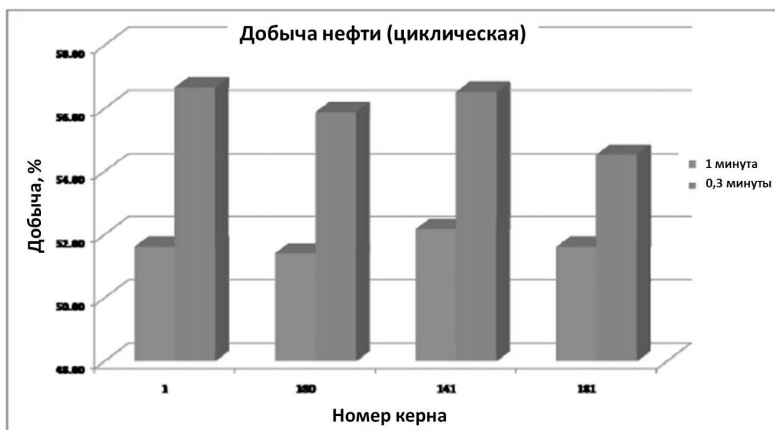


Рис. 8.26. Добыча нефти (различные интервалы времени цикла закачки)

Как видно из рис. 8.25, уменьшение периода закачки приводит и к уменьшению значения остаточной нефтенасыщенности.

На рис. 8.26 показана циклическая добыча нефти при разных циклах закачки опресненной воды. Как видно из рис. 8.26, с уменьшением временного интервала цикла добыча нефти возрастает.

8.7. Влияние природной и техногенной микроструктуры на эффективность повышения нефтеотдачи путем закачки слабоминерализованных растворов

При реализации технологии закачки слабоминерализованных вод в качестве третичного метода повышения нефтеотдачи эффект гидрофилизации происходит за счет контактов слабоминерализованной воды с внутривыводной поверхностью. Изменение концентрации солей в поровом пространстве происходит в результате массопереноса закачиваемого вещества фильтрующимся потоком. Эффективность этого процесса зависит от истинной скорости движения закачиваемого флюида во внутривыводном пространстве.

Полный поток вещества U складывается из конвективного переноса вещества U_k со средней скоростью движения жидкости (v_2) в порах и диффузионного переноса с эффективным коэффициентом диффузии $D_{эф}$.

В общем виде коэффициент эффективной диффузии

$$D_{эф} = D_m + \lambda V^\alpha \quad (8.10),$$

где λ – коэффициент гидродинамической дисперсии, D_m – коэффициент молекулярной диффузии, показатель степени α варьируется от 1 до 2, большинство авторов полагают $\alpha = 1$.

Многочисленные эксперименты показывают, что зависимость коэффициента эффективной диффузии от условий вытеснения в общем случае может быть представлена в виде

$$D_{эф}/D_0 = D_m/D_0 + \beta \text{Pe}^\alpha \quad (8.11),$$

где α и β – коэффициенты, зависящие от геометрии пористой среды и типа коллектора: Pe – безразмерное число Пекле, характеризующее условия вытеснения смешивающихся жидкостей.

Для коллекторов число Пекле равно $v_2 \sqrt{k_0} / D_m$. Величина $\sqrt{k_0}$ характеризует линейный масштаб порового пространства. Для песков линейным масштабом является средний диаметр зерен.

С гидродинамической точки зрения процесс изменения минерализации при закачке слабоминерализованного раствора в обводненный минерализованной водой пласт определяется процессом изотермической фильтрации двух взаиморастворимых несжимаемых жидкостей.

В общем случае процесс описывается уравнением конвективной диффузии (Н.Н. Веригин, Ж. Фрид) [3,37]. В зоне замещения минерализованной пластовой воды можно выделить зону полного замещения и переходную зону (рис. 8.27).

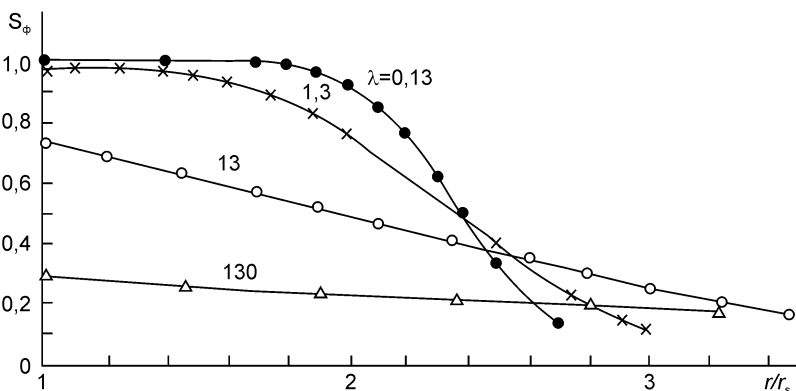


Рис. 8.27. Распределения степени замещения пластовой воды при различных значениях коэффициента гидродинамической дисперсии λ

Полученные теоретические профили минерализации качественно хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований, проведенных на кернах (А.В. Ручкин) [30] и насыпных моделях пластов (Л.И. Орлов) [29].

В то же время практическое использование полученных результатов затруднено из-за отсутствия до настоящего времени достоверных экспериментальных данных по зависимости эффективного коэффициента диффузии от условий вытеснения и структурных особенностей коллектора. Подавляющее большинство экспериментов по определению коэффициентов эффективной диффузии проведено для несцементированных песков и рыхлых песчаников. Для коллекторов нефти и газа имеется очень ограниченное количество экспериментов. В то же время экспериментальные исследования Я. Бэра, Н.Н. Веригина, Ж. Фрида [2; 3; 37] показывают, что при одинаковых значениях проницаемости коэффициенты эффективной диффузии для песков и уплотненных песчаников могут отличаться более чем в 100 раз. Экспериментальные исследования Л. Лукнера, В.М. Шестакова [10], Ж. Фрида [37] показали также, что коэффициент эффективной диффузии возрастает с уменьшением общей пористости ($D_{эф}$ пропорциональна k_n^{-3}). Степенная зависимость коэффициента эффективной диффузии от пористости, очевидно, связана с усложнением микрофильтрационных потоков при увеличении степени уплотненности пород.

Гидрогеологические исследования, проведенные в естественных условиях, показали, что коэффициенты дисперсии, определенные в естественных условиях, превышают на два-три порядка соответствующие коэффициенты, полученные в условиях лабораторного эксперимента. Так, в трещиноватых породах (песчаники, мел, доломиты) коэффициент дисперсии, измеряемый в метрах, достигает 50 м, в высокопроницаемых песчаных отложениях λ меняется от 6 до 21 м.

При таких больших значениях коэффициентов дисперсии вклад молекулярной диффузии в эффективный коэффициент диффузии становится пренебрежимо малым, так как характерное значение коэффициента молекулярной диффузии $D_m \sim 10^{-7}$ м/с. Размеры зоны смешения закачиваемого раствора и минерализованной пластовой воды пропорциональны $\sqrt{\lambda}$. При значениях λ порядка метров размеры зоны смешения имеют порядок, меньше

размеров типичной модели. В этом случае зона полного замещения может вообще не образоваться, и изменение концентрации будет происходить во всей области, занятой раствором, в течение всего периода нагнетания раствора.

Прямые экспериментальные исследования показали, что в песчано-глинистых и кавернозно-трещинных коллекторах промытая зона не образуется даже при прохождении 12–50 поровых объемов фильтрата. Количество невытесненной пластовой воды при этом может составлять 30–50% и более.

Изменение природной микроструктуры пласта при вытеснении нефти водой. При вытеснении нефти водой можно выделить следующие основные виды оставшейся после заводнения нефти: природную (подвижную), капиллярно-защемленную (неподвижную), адсорбированную, пленочную, остаточную нефть тупиковых пор и микронеоднородностей (эти виды прочно связаны со скелетом коллектора). Согласно этой классификации можно говорить о соответствующих насыщенностях (Михайлов Н.Н.) [13]. В реальных разрабатываемых пластах присутствует, как правило, несколько видов остаточной нефти, которые в совокупности формируют остаточное нефтенасыщение разрабатываемых пластов.

Капиллярно-защемленная остаточная нефть образуется преимущественно в гидрофильной пористой среде в отдельно взятых порах, узлах пор, либо в нескольких порах одновременно в виде изолированных капель-глобул. С ухудшением фильтрационно-емкостных свойств в коллекторе усложняется структура порового пространства: увеличивается извилистость капилляров, возрастает доля субкапиллярных пор и возникает значительное количество тупиковых пор. Тупиковые поры с гидродинамической точки зрения являются застойными зонами, и в них невозможен процесс вытеснения ни под действием гидродинамических, ни под действием капиллярных сил. В этих порах возможны лишь медленные массообменные процессы с проточными порами.

В гидрофобных пластах и пластах со смешанным типом смачиваемости эти тупиковые поры содержат остаточную нефть, ко-

торая по своим свойствам может быть аналогична природной нефти, и, таким образом, целесообразно выделение этой остаточной нефти в отдельную категорию.

Размеры тупиковых пор, как правило, малы, однако возможны тупиковые поры и значительных размеров, частично залеченные поры выщелачивания, незначительные каверны и т.д. При наличии таких пор остаточная нефть тупиковых пор может формироваться и в гидрофильных коллекторах. Доля остаточной нефти тупиковых пор растет с уменьшением проницаемости коллектора.

В сложно построенных коллекторах со вторичной пористостью значительные запасы нефти могут содержаться в тупиковых порах. Запасы нефти в тупиковых порах не вырабатываются с помощью традиционных технологий, и в настоящее время ведется активный поиск принципиально новых технологий для извлечения нефти как из проточных, так и из тупиковых пор. Кроме того, в процессе разработки залежи образуется класс пор, которые изначально принадлежали открытой активной пористости, но, оставаясь принадлежащими связанной фазе, были блокированы другой несвязанной фазой, и в результате флюид в них стал неподвижным. В макрообъеме происходит перестройка поровых сетей, в результате которой образуются техногенные тупиковые поровые системы, не принимающие участие в фильтрации. Фильтрующая часть поровой системы сообщается с тупиковой, но она не в состоянии выдавить блокированную часть флюидов из тупиковой системы. Застойная часть объема фильтрующейся подвижной фазы может быть охарактеризована как непроводящая неподвижная насыщенность.

Изучая это явление в 80-х гг. прошлого века мы называли эти поры псевдотупиковыми (Михайлов Н.Н. и др.) [26]. В иностранной литературе применяют термин «дендритовые» (древовидные) (Stephen J. Salter et al.) [79]. Наличие псевдотупиковых пор оказывает серьезное влияние на достоверность методов изучения нефтенасыщенности с помощью индикаторных методов и влияет на эффективность физико-химических методов доизвлечения остаточной нефти.

Количество микропор в коллекторе можно связать с его литологическим составом. В этом случае для коллекторов с распределенным глинистым материалом доля тупиковых пор определяется количеством глинистого цемента и его пористостью. В трещинно-поровых пластах поры блока являются фактически полутупиковыми по отношению к трещинной пористости. Аналогичная ситуация в породах с малопроницаемыми включениями.

При капиллярном защемлении ганглий нефти часть пор блокируется, и образуются псевдотупиковые поры техногенного происхождения. Кроме того, в процессе разработки нефтяного месторождения происходит значительное ухудшение коллекторских свойств пласта в результате засорения пор твердыми частицами технологических жидкостей, адсорбции полимера на стенках пор, выпадения солей из пластовой воды и т.д. Ухудшение коллекторских свойств пласта имеет большое значение для оценки остаточной нефтенасыщенности в околоскважинной зоне и для проектов повышения нефтеотдачи пластов.

Процессы ухудшения коллекторских свойств пористой среды при вытеснении нефти водой вполне поддаются моделированию на сеточных микромоделях (Михайлов Н.Н. и др.) [20]. Авторы смоделировали процесс образования «псевдотупиковых» пор в процессе вытеснения нефти водой. Так, в результате блокировки отдельных нефтяных ганглий водой и перехода их из активной нефтяной фазы в пассивную (т.е. при появлении неподвижной нефти), нефть занимает отдельные поры и прочно удерживается в них капиллярными силами, тем самым превращая поры, занятые водой и примыкающие к поре, занятой нефтью, в «псевдотупиковые». Наличие таких «псевдотупиковых» пор, появившихся в результате заводнения, влияет на эффективность методов регулирования смачиваемости и повышения нефтеотдачи пластов.

Рассмотрены различные механизмы образования «псевдотупиковых» пор. В результате проведенных исследований образования тупиковых пор получены зависимости относительного объема тупиковых пор от относительного объема запортой неизвлекаемой нефти (рис. 8.28) (Михайлов Н.Н. и др.) [19]. Зависи-

мость относительного объема тупиковых пор от относительного объема пассивной нефти является прямо пропорциональной. Прямая, относящаяся к случаю, когда порода является несмачиваемой водой, т.е. $\cos\theta < 0$, идет наиболее круто. Прямая, относящаяся к случаю, когда порода является смачиваемой, т.е. $\cos\theta > 0$, идет наиболее полого. Прямые, характеризующие породу с микроструктурной смачиваемостью, расположены между ними.

Таким образом, получена зависимость относительного объема тупиковых пор от относительного объема остаточной защемленной нефти и показано, что эта зависимость является прямо пропорциональной, причем угол наклона прямой к оси абсцисс тем меньше, чем больше в породе смачиваемых пор.

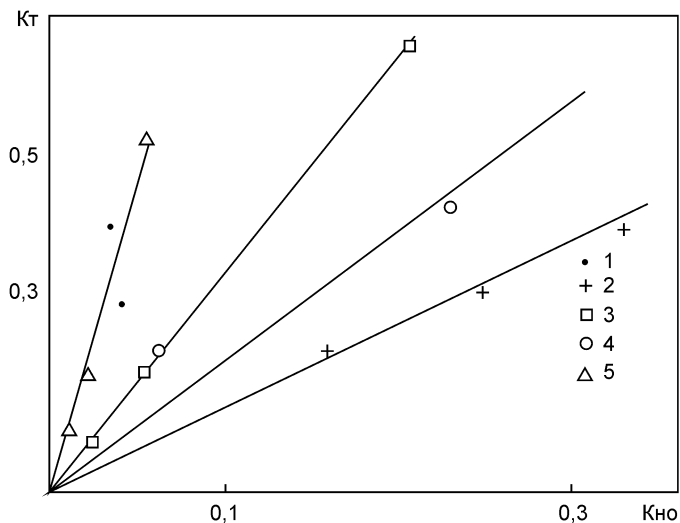


Рис. 8.28. Зависимость относительного объема тупиковых пор K_t от относительного объема защемленной остаточной нефти $K_{но}$. 1 – $\cos\theta = -1$; 2 – $\cos\theta = +1$; 3 – $p = 0,4$, $q = 0,2$; 4 – поры большого радиуса нейтральные, малого радиуса смачиваемые; 5 – поры большого радиуса – смачиваемые, малого радиуса – несмачиваемые

Суть процессов изменения смачиваемости при закачке слабо-минерализованных растворов заключается в проявлении ряда фи-

зико-химических процессов, интенсивность которых зависит от начальной концентрации компонентов раствора. Таким образом, без знания структуры остаточной нефтенасыщенности нельзя судить о достоверности и эффективности лабораторных экспериментов, и в этом заключается главная трудность.

Другими важными физическими процессами, сопровождающими проникновение раствора в пласт, являются химические реакции и процессы сорбции, которые наиболее ярко выражены у глинистых пород. Однако процесс прохождения химической реакции зависит не только от константы скорости реакции, но и от гидродинамических эффектов и микроструктурных особенностей пористой среды. Наличие тупиковых пор, массообмен с которыми осуществляется только за счет молекулярной диффузии, затрудняет протекание реакции, снижает эффекты гидрофилизации. Неоднородность порового пространства порождает и временную неоднородность, что, в свою очередь, вызывает искажение функции распределения концентрации раствора и нефтеотдачу (Кольчицкая Т.Н. и др.) [34].

При моделировании первоначального распределения фаз в керне с последующим вытеснением нефти из керна учет наличия псевдотупиковых пор приводит к изменению как вида кривой капиллярного давления, так и кривых фазовых проницаемостей.

Было смоделировано образование псевдотупиковых пор в процессе многократного заводнения и дренирования пористого образца. Показано значительное влияние величины и структуры смачиваемости образца на процесс образования псевдотупиковых пор, а также на величину псевдотупиковой пористости.

В табл. 8.8 [13] приводятся экспериментальные данные по определению значений псевдотупиковой пористости. Приводятся взаимосвязи активной и псевдотупиковой пористости.

На рис. 8.29 даны экспериментально полученные взаимосвязи тупиковой, заземленной и природной (подвижной) насыщенности в зависимости от насыщенности флюидом.

Как видно, имеется тенденция к увеличению значений заземленной и псевдотупиковой насыщенности с уменьшением значений подвижной насыщенности. Эти факты не учитываются при

лабораторном тестировании различных технологий изменения смачиваемости и доизвлечения остаточной нефти.

Таблица 8.8

Изменение псевдотупиковой пористости $K_{ПТ}$ в зависимости от остаточного нефтенасыщения

$K_{НО}$ %	$K_{ПТ}$	Насыщение в тупиковых порах	
		K_B	K_H
0	12,26	12,26	0
2	14,71	12,71	13,60
2,8	17,44	14,64	16,05
8,9	27,52	18,62	32,33
18	38,69	20,69	46,52
29,7	49,86	20,16	59,56

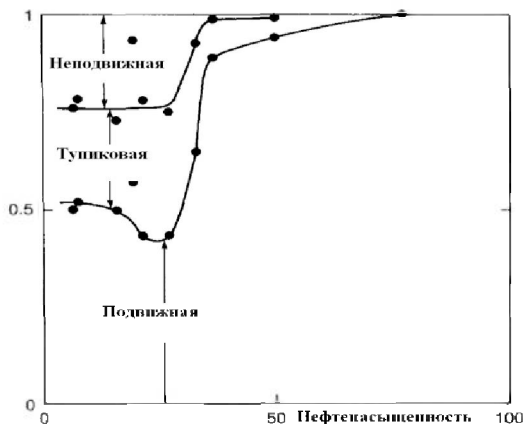


Рис. 8.29. Доля (ед.) различных видов остаточной нефти при дренаже в зависимости от нефтенасыщенности (%) [26]

Гидродинамический анализ влияния микроструктуры на степень замещения пластовой воды на слабоминерализованную. Распределение закачиваемого компонента имеет очень сложный и комплексный характер. На него влияют: вид закачиваемых жидкостей, течение и состояние вытесняющего агента в обводненных пластах с остаточной нефтенасыщенностью, строение обводнившихся пластов, технология закачки. Физические свойства зака-

чиваемых агентов, скелета породы, остаточной нефти, а также различных веществ-примесей, таких, как вязкость пластовой и закачиваемой воды, проницаемость пласта, растворимость отдельных компонентов, определяют распределение концентрации закачиваемых реагентов при реализации технологии.

Остановимся на математической модели описанных процессов изменения смачиваемости. Мы видим, что тупиковые поры являются одним из основных факторов, контролирующих процесс фильтрации и массообменные процессы. Количество застойных зон естественного происхождения связано с такими характеристиками пласта, как пористость, извилистость, литологический состав, и другими структурными особенностями среды. Количество застойных зон, образующихся в результате вытеснения нефти водой, зависит, в первую очередь, от смачиваемости, фазовой проницаемости остаточной нефтенасыщенности, поверхностных свойств вмещающих пород. На рис. 8.30 представлена зависимость количества застойных зон $K_{ЗАСТ}$ от логарифма проницаемости $K_{ПРФ}$ по газу, для терригенных и карбонатных пород. Эта зависимость линейна, и с ростом фазовой проницаемости количество техногенных застойных зон падает.

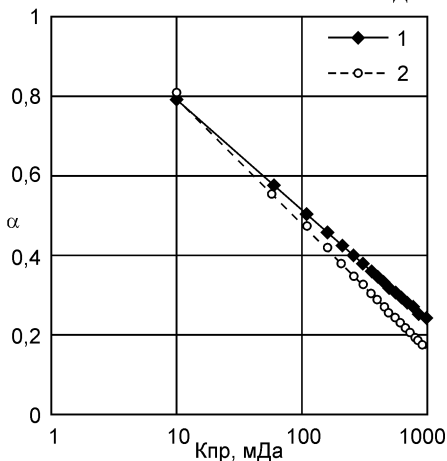


Рис. 8.30. Зависимость относительного содержания тупиковых пор α от газопроницаемости $K_{пр}$ для терригенных (1) и карбонатных (2) пород

Система уравнений, описывающая технологию метода изменения минерализации в пласте, в случае неоднородного пласта в цилиндрических координатах имеет вид

$$\begin{cases} \nabla_r(D^* \nabla_r C) - \nabla(VC) = K_{\text{П}} \frac{\partial C}{\partial t} + K_{\text{ПТ}} \frac{\partial C_1}{\partial t} + K_{\text{ГП}} \frac{\partial C_2}{\partial t} \\ K_{\text{ПТ}} \frac{\partial C_1}{\partial t} = \gamma_1(C - C_1) \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = \gamma_2(K_{\text{ГП}} K_{\text{ПГП}} C - \alpha C_2) \end{cases} \quad (8.12)$$

$$\begin{cases} VC(r_c, t) = VC_1 + D^* \nabla_r C(r_c, t), \quad i = 1, 2 \\ C(r_\infty, t) = C_1(r_\infty, t) = C_2(r_\infty, t) = 0 \\ C(r, 0) = C_1(r, 0) = C_2(r, 0) = 0 \end{cases}$$

$$C_2^0 = C \cdot C_1^0 \text{ при } \text{per } t > t^* \quad (8.13),$$

где C_1^0 , C_2^0 – минерализации закачиваемого раствора при первичной и вторичной закачке, соответственно t^* – момент времени, при котором происходит смена раствора, $K_{\text{ПТ}}$ – общая тупиковая пористость, равная сумме техногенной ($f(K_{\text{ПН}})$) и естественной ($K_{\text{ПН}}$) тупиковых пористостей, то есть $K_{\text{ПТ}} = (f(K_{\text{ПН}})) + (K_{\text{ПН}})$ – линейная функция подвижной нефти в объеме >открытых пор. Скорость фильтрации мы принимаем равной Q/r , тогда эффективный коэффициент D^* можно записать в виде:

$$D^* = D_M + \lambda V^n = D_M + \lambda Q^n / r^n \quad (8.14).$$

Характер вытеснения смешивающихся жидкостей определяется, в первую очередь, эффективным коэффициентом диффузии D^* . Эффективный коэффициент диффузии представляет собой сумму коэффициентов молекулярной (D_M) и конвективной ($D_K + \lambda V^n$) диффузией. От соотношения этих составляющих и зависит характер распределения минерализации в области закачки (рис. 8.27).

Величина коэффициента конвективной диффузии зависит от скорости потока и от параметра λ , характеризующего структуру порового пространства. Величина коэффициента гидродинамиче-

ской дисперсии λ изменяется от сотых долей метров в глинистых породах, до десятков метров в трещиноватых породах. В высокопроницаемых песчаных отложениях λ меняется от 6 до 21 м. При малых значениях коэффициента λ соотношение между D_M и D_K определяется соотношением между D_M и V . На начальном этапе формирования зоны закачки, когда скорости поступления раствора в пласт значительны, конвективный перенос преобладает над молекулярным (рис. 8.27). Но после уменьшения скорости закачки определяющей стадией становится молекулярная диффузия, интенсифицируется процесс молекулярной диффузии. При значениях $\lambda \gg 1$ вклад молекулярной диффузии в эффективный коэффициент диффузии становится пренебрежимо малым, так как характерная величина коэффициента молекулярной диффузии имеет порядок $D_M \approx 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Размер зоны смешения закачиваемой и пластовой воды пропорционален $\sqrt{\lambda}$. При λ порядка нескольких метров, размер зоны смешения имеет порядок размера модели. В этом случае полностью промытая зона не образуется, и изменения минерализации происходят по всей области, занятой раствором, в течение всего периода нагнетания.

Рис. 8.31 (а и б) иллюстрирует это. На нем представлены графики распределения минерализации в модели для различных значений λ .

Распределения минерализации, представленные на рис. 8.31(а, б) были получены для случая однородной пористой среды при отсутствии процессов сорбции. Массообменные процессы с глинистыми частицами и тупиковыми порами не только осложняют динамику формирования области с измененной минерализацией, но и влияют на скорость ее расформирования. Распределение минерализации характеризуется изменением кривизны профиля. При высоких скоростях массообмена на стадии расформирования происходит возрастание концентрации реагента и формируется зона повышенной концентрации, в связи с чем не наблюдается эффекта расформирования (рис. 8.32).

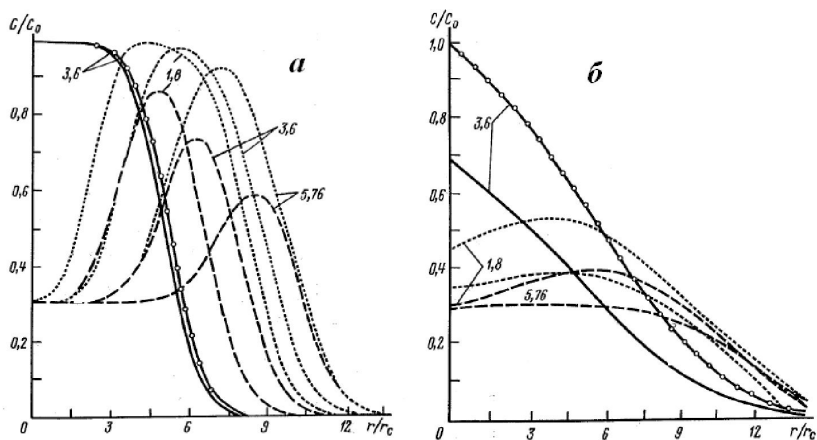


Рис. 8.31. Динамика распределения концентрации солей в пласте при первичном заводнении (сплошные линии) и закачке слабоминерализованного раствора (пунктир для разных значений коэффициента гидродинамической дисперсии $\lambda = 0.03$ (а) и $\lambda = 0.6$ (б)). Шифр кривых – безразмерное время

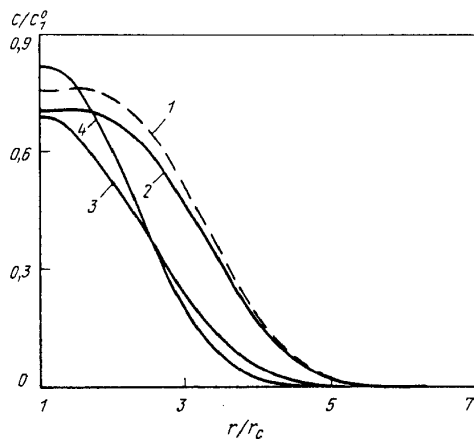


Рис. 8.32. Изменение минерализации закачиваемого раствора при различных значениях скорости массообмена γ в фиксированный момент времени.
 1. $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$; 2. $\gamma_1 = 0,55 \cdot 10^{-6}$, $\gamma_2 = 10^{-6}$; 3. $\gamma_1 = 0,55 \cdot 10^{-4}$, $\gamma_2 = 10^{-4}$;
 4. $\gamma_1 = 0,55 \cdot 10^{-3}$, $\gamma_2 = 10^{-3}$. γ_1 – коэффициент массообмена с псевдо-тупиковыми порами γ_2 – коэффициент массообмена с глинистым цементом

Наличие глинистого цемента и неоднородность объекта скажутся и на динамике изменения минерализации воды при замене пластовой воды на низкоминерализованную. Рис. 8.31 иллюстрирует процесс вытеснения пластовой воды раствором контрастной солености в случае однородной (1) и заглинизированной породы (2) со сложным внутривывиховым строением при $\lambda = 0,03$ и $\lambda = 0,6$. Кривые *a* соответствуют первичной закачке. Кривые *b* описывают состояние пласта при смене раствора на более пресный. Шифром кривых является безразмерное время. В высокопроницаемых песчаниках ($\lambda \geq 6$) вклад молекулярной диффузии в массообменные процессы пренебрежимо мал, поэтому влияние тупиковых пор на динамику формирования зоны с измененной минерализацией незначительно. С ростом уплотненности горных пород массообменными процессами с тупиковыми порами и глинистым цементом пренебречь нельзя, становится существенным их влияние на вторичное формирование заводненной области.

8.8. Регулирование смачиваемости пласта путем закачки химически активных реагентов

Buckley и др., (1989) акцентировали внимание на естественном изменении смачиваемости с течением геологического времени. Изменение смачиваемости пласта можно также осуществить термическим или химическим способами. Al-Hadhrami и Blunt (2000) изучали эффект термально вызываемого изменения смачиваемости гидрофобного карбонатного пласта, имеющего естественную систему трещин. Механизмом, за счет которого смачиваемость изменялась в процессе закачки пара/горячей воды, являлась десорбция асфальтенов с поверхности породы.

В нескольких исследованиях рассматривалось влияние закачки химического реагента на изменение смачиваемости. Основными химическими реагентами, используемыми для изменения смачиваемости, являются поверхностно-активные вещества и щело-

чи. Поверхностно-активные вещества могут быть анионогенными, катионогенными, неионогенными или амфотерными [6]. В благоприятных условиях поверхностно-активные вещества будут адсорбироваться на внутривыводной поверхности породы и изменять смачиваемость. Например, положительно заряженная порода будет сильно притягивать анионогенные поверхностно-активные вещества, а отрицательно заряженная порода будет сильно притягивать катионогенные поверхностно-активные вещества. Неионогенное поверхностно-активное вещество притягивается к поверхностям минералов за счет водородной связи (hydrogen bonding) и силами Ван-дер-Ваальса. Поверхностный заряд породы существенно зависит от значения показателя pH, поэтому адсорбция самых широко используемых анионогенных поверхностно-активных веществ обычно снижается с ростом показателя pH.

Standnes и Austad [45] исследовали влияние катионогенных и анионогенных поверхностно-активных веществ на изменение смачиваемости гидрофобного мелового зерна при их впитывании. Было выявлено, что первоначальная гидрофобность зерна была следствием адсорбции отрицательно заряженных компонентов нефти. Затем смачиваемость была изменена за счет десорбции природно-адсорбированного вещества в результате образования ионной пары между положительно заряженными мономерами поверхностно-активного вещества и отрицательно заряженными адсорбированного вещества. Если адсорбированный материал удалялся, порода становилась гидрофильной, и происходило активное впитывание. Применение анионогенного поверхностно-активного вещества оказалось безрезультатным, так как оно не смогло образовать ионную пару и десорбировать адсорбированный материал.

В последнее время большое внимание уделяется извлечению нефти химическими составами и, в частности, с использованием инъекций растворов поверхностно-активных веществ. Предлагаемые механизмы дополнительной добычи нефти после введения поверхностно-активных веществ основаны на изменении

смачиваемости породы и уменьшении межфазного натяжения. Если поверхностно-активное вещество выбрано в соответствии со свойствами коллектора, такими как давление, температура, соленость, это может привести к более эффективному вытеснению нефти из резервуара. С другой стороны, необоснованный выбор поверхностно-активного вещества может привести к низкому коэффициенту извлечения нефти, и даже неблагоприятно повлиять на свойства коллектора, что приведет к блокированию порового пространства. Также необоснованный выбор поверхностно-активного вещества без учета минерального состава пород может привести к высокой адсорбции на внутривпоровой поверхности породы и снижению эффективности. Отметим, что поверхностно-активные вещества являются одними из самых дорогих химических веществ, используемых в третичных методах. Обзор современной литературы показывает, что анионное поверхностно-активное вещество относится к предпочтительному классу поверхностно-активных веществ, особенно когда речь идет о применении в песчаных резервуарах. Иногда в конкретных ситуациях, особенно при работе с карбонатными резервуарами, было обнаружено более эффективное действие растворов поверхностно-активных веществ после инъекции катионных, неионогенных поверхностно-активных веществ (или их смесей). Механизмы действия поверхностно-активного вещества заключаются в уменьшении значений величины межфазного натяжения и изменении смачиваемости пласта. Остаточную нефть коллектора (после заводнения) можно разделить на две категории: нефть, находящаяся в недоступных для воды порах (тупиковые поры), и нефть, находящаяся во внутривпоровом пространстве. Как правило, остаточная нефтенасыщенность находится в диапазоне 20–50%. Нефть остается гидродинамически неподвижной в этом диапазоне из-за влияния поверхностного натяжения между нефтью и водой, определяющего влияние капиллярных сил. Кроме того, гидродинамический перепад давления не может преодолеть капиллярные силы, чтобы вытеснить нефть из поры. Однако поверхностно-активные вещества могут заметно уменьшать межфазное

натяжение, тем самым уменьшая капиллярное давление и позволяя воде (с поверхностно-активным веществом) удалять защемленную нефть. Все исследователи согласны с тем, что концентрация поверхностно-активного вещества в химической оторочке всегда должна быть значительно выше критической концентрации мицеллообразования, чтобы можно было инициировать солубилизацию. Hirasaki et al. [60] описывают этот процесс: при бóльшей концентрации поверхностно-активных веществ бóльший объем нефти и воды становятся солубилизованными и образуют среднюю фазу (раствор типа Winsor III), что приводит к более высокой степени вытеснения нефти. Поэтому низкая концентрация поверхностно-активного вещества нежелательна. Hirasaki et al. [60] сообщили, что даже если концентрация выше критического значения, но все еще близка к ней, средняя фаза минимальна или не обнаружена вовсе. С другой стороны, следует иметь в виду, что при высокой концентрации поверхностно-активного вещества поведение мицеллярной фазы отличается от нормально-го поведения.

Standnes и Austad (2003), Chen и др., (2004), Seethepalli и др., (2004), Li и др., (2004) и другие представили данные по изменениям смачиваемости породы с использованием поверхностно-активных веществ. В двух похожих исследованиях Hirasaki и Zhang (2003) и Adibhatla и др., (2005) были проведены эксперименты по изменению смачиваемости карбонатных кернов Пермского бассейна с месторождения Yates от преимущественно гидрофобной к гидрофильной. Эксперименты проводились в комбинации со снижением поверхностного натяжения путем использования карбоната натрия и поверхностно-активных веществ.

Смачиваемость коллектора оказывает серьезное влияние на эффективность химических технологий повышения нефтеотдачи пластов. В масштабах залежи может наблюдаться множество разнообразных условий смачиваемости, от сильной гидрофильности до нейтральной смачиваемости, от смешанной смачиваемости до гидрофобности. Разнообразные свойства пласта контролируют локальное состояние смачиваемости. В частности, наблюдаемое

состояние коллекторов, условия их образования, условия миграции жидкостей, химический состав флюидов и породы. Обычно карбонатные породы стремятся адсорбировать из пластовой нефти простые органические кислоты (Anderson, 1986A), демонстрируя при этом состояние слабой гидрофильности. Chilingar и Yen (1983) показали, что обычно карбонатные коллекторские породы слабо гидрофобны. С другой стороны, можно ожидать, что песчаник, стремящийся адсорбировать простые органические основания (Anderson, 1986A), в основном окажется гидрофильным. И, напротив, Treiber и др. (1972) отмечали, что терригенные коллекторы не обладают общими условиями смачиваемости. В некоторых случаях проявилось, что поверхностно-активные вещества трансформируют природное состояние смачиваемости посредством смены химических зарядов межфазных поверхностей на противоположные. Standnes и Austad (2000, 2003), Chen и др. (2004), Seethepalli и др. (2004), Li и др. (2004), Hirasaki и Zhang (2003) и Adibhatla и др. (2005) провели лабораторные исследования этих эффектов. Тем не менее, в настоящее время не достаёт опубликованных сведений и данных, необходимых для моделирования этих эффектов и прогнозирования поведения коллекторов в промысловых условиях.

Приведем некоторые примеры технически успешно осуществленных промысловых проектов с использованием композиций поверхностно-активных веществ/полимеров. Gilliland and Conley (1976) описывают пилотный тест с использованием композиций поверхностно-активных веществ/полимеров, проведенный на месторождении Big Muddy Field в Вайоминге. Коллектор представлял собой заводненый песчаник с низким давлением и довольно высокой остаточной нефтенасыщенностью. В результате реализации проекта содержание нефти в пластовой жидкости возросло с 1% до 14% во время пиковой добычи. Bragg и др. (1982) также представили результаты пилотного теста, проведенного на месторождении Exxon's Loudon Field в Иллинойсе. Тест проводили в заводненной части терригенного коллектора. Было получено 60% от остаточного нефтенасыщения, несмотря на то,

что пластовый соляной раствор имел высокую минерализацию. Вае (1995) описал проект по закачке композиции поверхностно-активного вещества/полимера на месторождении Chevron's Glenn Pool Field в Оклахоме. В низкопроницаемом песчанике неглубокого залегания удалось доизвлечь 30% остаточной нефти. Putz и др. (1980) представили результаты пилотного теста с использованием микроэмульсии. Им удалось извлечь 68% остаточной нефти. Holm and Robertson (1980) и Widmeyer и др. (1988) также доложили об успешно проведенных пилотных тестах.

В карбонатных коллекторах было реализовано меньше проектов с закачкой композиций химических реагентов. Известняки и доломитовые коллекторы имеют сложное строение, и их трудно моделировать. Они сильно неоднородны и обычно обладают низкой пористостью и проницаемостью. Кроме того, карбонатные коллекторы сильно гидрофобны, сильно трещиноваты. Примером осуществленного проекта по закачке композиций химических реагентов может служить промысловый эксперимент, описанный в работе Adams и др., (1987). Был представлен пилотный тест с закачкой композиций поверхностно-активных веществ/полимеров для двух пар скважин, проведенный в коллекторе доломита San Andreas в Западном Техасе. Индикаторные исследования показали, что остаточные нефтенасыщения после закачки композиции химических реагентов составили 7,5% для одной пары скважин и 18% для другой. Определяющими свойствами пласта, влияющими на эффективность технологии закачки композиции, оказались неоднородность пласта и высокая минерализация пластовых вод. Это редкий проект, в котором исследовалась эффективность закачки химических реагентов в карбонатные породы для повышения нефтеотдачи пластов. Обычно проведение подобных операций в карбонатных коллекторах связано с большим риском, обусловленным возрастающей неопределенностью ожидаемых результатов.

Метод закачки композиций химических реагентов, известный как ASP (щелочь/поверхностно-активные вещества/полимер), не такой дорогостоящий, как закачка композиций SP (поверхностно-

активные вещества/полимер), и поэтому в период низких цен на нефть (1986 и 2003 гг.) метод использовался гораздо чаще. Clark и др. (1993) представили ASP расчет (план) для месторождения West Kiehl Field в Вайоминге. Этот расчет (план) опирался на данные лабораторных закачек, в которых за счет закачки ASP (щелочи/поверхностно-активного вещества/полимера) извлекалось на 23% нефти больше, чем при обычном заводнении. Zhijian, и др. (1998) доложили об успешном проекте с закачкой щелочи/поверхностно-активного вещества/полимера на месторождении нефти Gudong Oil Field в Китае. Изучаемый объект сильно неоднороден и содержит высоковязкую нефть. Удалось увеличить добычу на 13,4% от начального содержания нефти в пласте. Qi, и др. (2000) проводили ASP пилотный тест на месторождении Кагамау в Китае. Они отметили, что комбинация ультразвукового поверхностного натяжения и контроль подвижности стали ключевыми факторами успешного осуществления проекта. Было доложено о постепенном росте добычи, достигшем 24% от начального содержания нефти в пласте. Wang и др. (1999) и Manrique и др. (2000), а также другие исследователи сообщили об успешных результатах, полученных при закачке ASP. Закачка ASP обычно проводилось в песчанике с гранулярным типом пористости при низкой пластовой температуре с использованием редкой сетки скважин. Чаще всего используемыми веществами были карбонат натрия или гидроокись натрия, либо смесь этих соединений, смешанная с мягкой, пресной водой, чтобы избежать образования осадка. Почти всегда полимером был гидролизованный полиакриламид (ГПАМ). Обычно используется ГПАМ, поскольку он является самым дешевым растворимым в воде и доступным полимером для повышения нефтеотдачи. В коммерческом плане некоторые проекты оказались успешными, что выразилось в невысокой стоимости химических реагентов для реализации проекта, составляющей около 5 долларов на 1 баррель прироста нефтедобычи. Однако проекты не были масштабными, поэтому привели к относительно небольшим объемам нефтедобычам.

8.9. Использование коллоидных частиц железа в воде для изменения смачиваемости внутриворонной поверхности

Рассмотренные выше технологии гидрофилизации пласта основаны на физико-химическом и электрохимическом взаимодействиях на межфазных поверхностях. Эффективность таких технологий зависит от свойств минерального скелета и насыщающих его флюидов. Такие технологии эффективны как для терригенных, так и для карбонатных пластов. В 2002 г. В.И. Лесин, Н.Н. Михайлов и Л.С. Сечина предложили иной (коллоидный) подход к модификации внутриворонной поверхности [9]. Этот подход базируется на следующих предпосылках.

Распространенные породообразующие минералы в осадочном чехле, а именно: силикаты, алюмосиликаты и карбонаты – способны, по своей природе, адсорбировать воду. В этом смысле их поверхность гидрофильна. Гидрофобность поверхности, отмечаемая исследователями при изучении осадочных пород-коллекторов нефти и газа, является приобретенным качеством, следствием физической или химической адсорбции углеводородов. В результате адсорбции происходит формирование слоев адсорбированной воды и нефти, имеющих сложное строение. Необходимо отметить, что смачивающая характеристика пористой среды не является ее постоянным свойством, а изменяется с изменением физико-химических условий, сопутствующих процессу вытеснения нефти водой.

Как показывают экспериментальные исследования, степень гидрофобизации пород-коллекторов нефти и газа изменяется в широких пределах [36]. Различные значения принимает степень гидрофобизации и по разрезу отдельной скважины.

Степень гидрофобизации зависит от многих факторов, в том числе от физико-химических свойств углеводородов и минерального состава глин, содержащихся в породе. Порода с различным минеральным составом глинистого комплекса гидрофобизируется углеводородными жидкостями в разной степени. Для каждого месторождения характерна своя степень гидрофобизации глин с

одинаковым минеральным составом. Чем сложнее состав углеводородов, контактирующих с поверхностью, тем выше, как правило, степень гидрофобизации.

Как было показано ранее, для эффективной разработки необходимо регулировать гидрофильность/гидрофобность порового пространства. Основная часть гидрофобизированной, за счет адсорбции асфальтенов и смол, поверхности порового пространства представлена поверхностью глинистых минералов. Глинистые минералы (особенно монтмориллонит) обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к полярным органическим молекулам, типа смол и асфальтенов, что широко используется, например, для осветления и демеркаптанизации нефтепродуктов, физико-химической модификации буровых растворов путем добавления органических веществ, содержащих гетероатомы кислорода, серы и т.д. Это свойство глин обусловлено наличием электрического заряда и электропроводящих слоев воды на поверхности глинистых минералов, благодаря которым между органическими молекулами, содержащими полярные группы и алифатические фрагменты (например, смолами, имеющими полярную «голову» и неполярный «хвост») и поверхностью глинистого минерала возникают силы электростатического притяжения. Благодаря особенностям строения содержащихся в нефти полярных компонентов поверхности глинистые минералы могут приобретать гидрофобные/гидрофильные свойства из-за адсорбции/десорбции на их поверхности смол, асфальтенов, нафтеновых кислот и других компонентов нефти. При этом следует учитывать, что адсорбция смол и асфальтенов сопровождается включением в состав адсорбционного слоя также и молекул ароматических углеводородов и других компонентов нефти, например, тяжелых масел. При наличии на поверхности глинистых минералов нескольких адсорбированных слоев поверхность минерала может иметь как гидрофобные, так и гидрофильные свойства, в зависимости от ориентации молекул смол относительно поверхности. В случае адсорбции монослоя смол поверхность глинистого минерала гидрофобна. Наличие на поверхности поры гидро-

фобных участков препятствует проникновению в нее воды, из-за чего определенный объем порового пространства не подвергается воздействию заводнения и физико-химических агентов. Гидрофобизация глиносодержащих пор полярными фрагментами нефти, следовательно, приводит к снижению полноты вытеснения нефти, снижению скорости фильтрации, формированию языков прорыва воды.

Количество связанной, остаточной нефти пропорционально общей адсорбционной емкости породы-коллектора, поскольку величина емкости, в основном, определяется содержанием глинистых минералов (рис. 8.33). На рис. 8.34 показана зависимость общей адсорбционной емкости от емкости обмена.

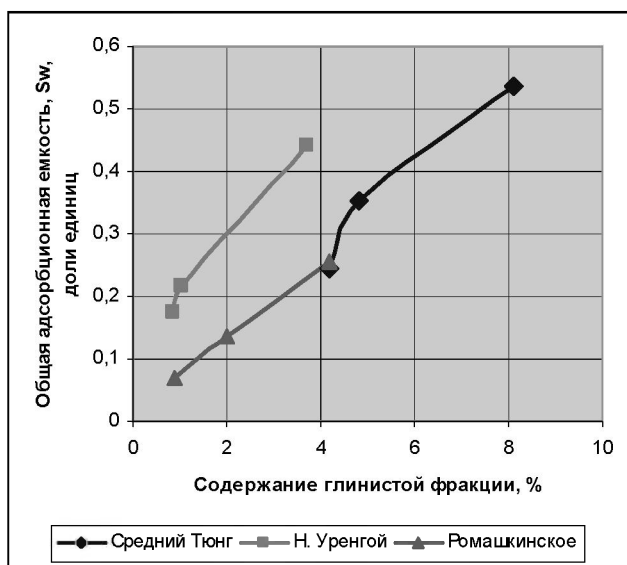


Рис. 8.33. Зависимость общей адсорбционной емкости от содержания глинистой фракции для выделенных классов коллекторов

Линейная зависимость между коэффициентом остаточной нефти и адсорбционной емкостью подтверждает правильность предположения об основной роли глинистых частиц в образовании связанной нефти (рис. 8.35).

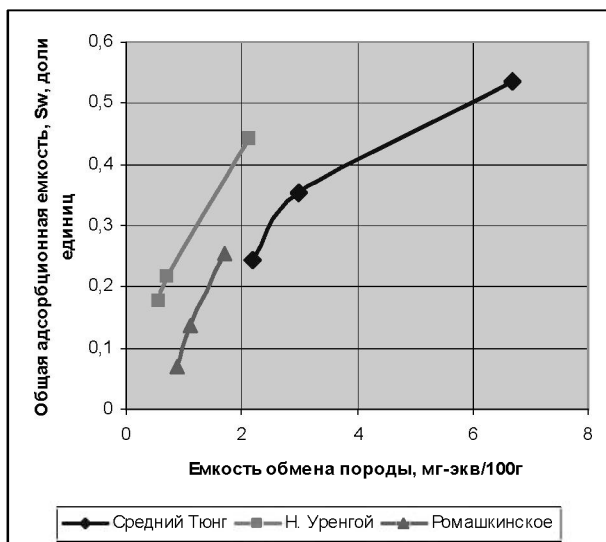


Рис. 8.34. Зависимость общей адсорбционной емкости от емкости обмена породы для выделенных классов коллекторов

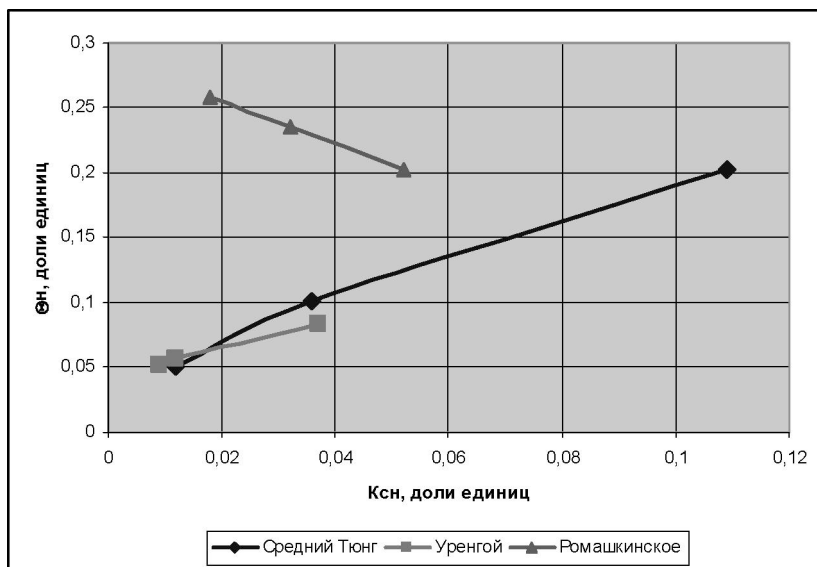


Рис. 8.35. Зависимость степени гидрофобизации Θ_n от адсорбционно-связанной нефти К_{сн} для выделенных классов коллекторов

Для гидрофилизации породы необходимо десорбировать смолы и асфальтены с поверхности глинистых минералов, слагающих внутрипоровые пространства. Для реализации этого эффекта предлагается провести переадсорбцию на гидрофобизованную поверхность ферромагнитных примесей, присутствующих в воде. Переадсорбция на ферромагнитные примеси коллоидных частиц железа осуществляется благодаря тому, что энергия адсорбции на поверхности частиц железа выше, чем энергия адсорбции на поверхности частиц глины [75].

Коллоидные частицы железа могут присутствовать в воде в виде крупных агрегатов с размерами частиц до нескольких кубических микрометров. По данным [5] характерные размеры агрегатов порядка 5×5 мкм и $0,75 \times 0,75$ мкм. Агрегаты такого размера не способны проникать в поры малого диаметра и осуществлять их гидрофилизацию. Однако известно [69, 8], что эти агрегаты образованы единичными суперпарамагнитными наночастицами оксида железа, которые имеют характерную длину – 0,1 мкм (100 нм), диаметр – 0,015–0,020 мкм (15–20 нм) нм, и массу порядка 10^{-15} – 10^{-14} г. Адсорбционная емкость таких частиц составляет величину порядка $1,1$ г/м². Оценка площади гидрофобизации такими наночастицами [43], при закачке воды, содержащей санитарную норму железа – 0,3 мг/л, показывает, что для гидрофобизации порового пространства площадью ≈ 300 м², заполненного глинистыми частицами монтмориллонита, требуется примерно 2000 л воды [7].

После обработки воды, содержащей крупные по размеру агрегаты магнитных частиц железа, насыщенной газом с помощью специального устройства, обеспечивающего достаточно сильное магнитное поле в водоводе, крупные агрегаты дезинтегрируются, и можно получить одиночные частицы субмикронных размеров [7], которые способны проникать в поры диаметром порядка долей микрометра и гидрофилизировать их поверхности, улучшая однородность фронта движения воды и обеспечивая более полное извлечение нефти [1].

Высокая проникающая способность для микрочастиц железа обеспечивается формированием на их поверхности газовых мик-

ропузырьков в атмосферных условиях с исходными типичными диаметрами 2–5 мкм. Сама межфазная поверхность раздела пузырек газа–жидкость имеет электрический заряд и может служить в качестве поверхности, адсорбирующей смолы и асфальтены. Это явление определяет десорбцию поверхностно активных компонентов нефти с поверхности глинистых частиц, что приводит к гидрофилизации внутривопорного пространства. Такие электрически заряженные микропузырьки не исчезают, а лишь уменьшают свой диаметр при высоких давлениях в сотни атмосфер, и являются центрами адсорбции смол, асфальтенов, тяжелых нефтяных фракций и подвижных механических примесей. Благодаря устойчивости к схлопыванию и способности к упругой деформации микропузырьки способны проходить через узкие поры, осуществляя декольматацию порового пространства. Процесс гидрофилизации поверхности поры, гидрофилизированной за счет десорбции слоя полярных молекул смол и асфальтенов, схематически проиллюстрирован на рис. 8.36.

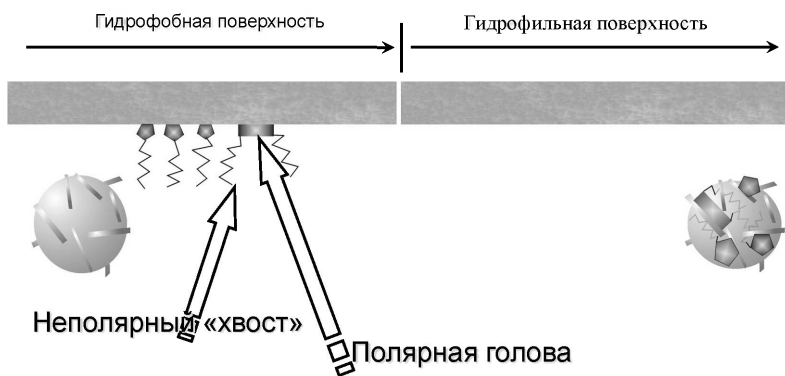


Рис. 8.36. Схема гидрофилизации поверхности поры в результате взаимодействия газового микропузырька, на поверхности которого расположены наночастицы оксида железа, с адсорбированными на поверхности асфальтенами и смолами

Взаимодействие пузырька с гидрофобизированной внутривопорной поверхностью определяется положительным электриче-

ским зарядом газового пузырька, обусловленным положительным зарядом коллоидной частицы железа, в которой он образуется и отрицательным зарядом глинистой частицы, с которой он взаимодействует. Благодаря силам электростатического притяжения увеличивается вероятность столкновения пузырька с гидрофибрированным участком поверхности. Использование коллоидных частиц железа, связанных с микропузырьками газа, как следует из работ [1; 28] позволяет улучшать технологические характеристики заводнения, а именно: увеличивать полноту вытеснения нефти на 20–40%; увеличивать продолжительность периода безводной добычи на 10–25%; увеличивать приемистость водонагнетальных скважин на 50–100%.

Дополнительное вытеснение и поршневой эффект возникают за счет увеличения охвата пористой среды заводнением в результате проникновения воды в гидрофилизированные, за счет ферромагнитных частиц, узкие поровые каналы, ранее блокировавшие нефтесодержащие участки. В этом случае для достижения эффекта роста коэффициента вытеснения на 40% может быть достаточно (в условиях модели) нескольких миллиграммов частиц железа, т.е. нескольких литров воды.

Из сказанного выше следует, что физико-химический механизм увеличения эффективности заводнения при использовании коллоидных частиц железа состоит в вовлечении в процесс движения объемов нефти, содержащихся в поровых пространствах, ранее заблокированных гидрофобизированными узкими порами, содержащими частицы глины с адсорбированными на них слоями полярных молекул нефти.

Отметим, что и поршневой эффект, и увеличение коэффициента извлечения нефти и другие эффекты достигаются при использовании коллоидных частиц железа без увеличения вязкости среды. Этот факт дает основание полагать, что при полимерном заводнении существенной характеристикой полимерного раствора может являться не его вязкость, а физико-химические свойства агрегатов полимерных молекул.

Список литературы, использованной в Главе 8

1. Байрамов А.М., Мамед-Заде А.М., Михайлов В.М., Неретин В.Д. Влияние магнитной обработки воды на процесс вытеснения // Известия Вузов «Нефть и газ», 1977, № 12, С. 25–29.

2. Бэр Я., Заславски Д., Ирмей С. (перевод с англ.) – М.: МИР Серия «Науки о Земле» Фундаментальные труды зарубежных ученых по геологии, геофизике и геохимии, 1971 г. Том 41. Физико-математические основы фильтрации воды. 453 с.

3. Васильев С.В., Веригин Н.Н., Саркисян В.С., Шержуков Б.С./ под ред. Веригина Н.Н. Гидродинамические и физико-химические свойства горных пород. М.: Недра, 1977 г. 271 с.

4. Дмитриевский А.Н., Танкаева Л.К., Сечина Л.С. и др. Способ определения степени гидрофобизации поверхности пор. № 1022005, Бюлл. изобр. № 21, 1983 г.

5. Дыбленко В.П., Камалов Р.Н., Шарифуллин Р.Я, Туфанов И.А. Повышение продуктивности и реанимация скважин с применением виброволнового воздействия. М.: Недра, 2000. 381 с.

6. Ковалев А.А., Михайлов Н.Н., Сергеева Е.В. Физические основы извлечения углеводородов из продуктивного пласта с разной по свойствам нефтью / Нефтепромысловое дело, М.: ОАО «ВНИИОЭНГ». 2017 г., № 2, С. 13–18.

7. Лесин В.И. Физико-химическая модель изменения нефтевытесняющих свойств воды после ее магнитной обработки // Нефтепромысловое дело, 2001, № 3, С. 15–17.

8. Лесин В.И., Кокшаров Ю.Ф., Хомутов Г.Б. Магнитные частицы в составе агрегатов коллоидных частиц нефти, // Нефтяное хозяйство, 2009, № 3, С. 95–97.

9. Лесин В.И., Михайлов Н.Н., Сечина Л.С. Использование коллоидных частиц в воде для модификации поверхности порового пространства коллекторов нефти и газа // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений, 2002, № 5. С.78–81.

10. Лукнер Л., Шестаков В.М. Моделирование миграции подземных вод – М.: Недра, 1986. 208 с.

11. Мартос В.Н. Особенности вытеснения нефти водой из коллекторов с набухающими глинами / В.Н. Мартос, В.Е. Ступоченко // Нефтепромысловое дело, 1982, № 9. С. 13–15.

12. Мелехин С.В., Михайлов Н.Н. Экспериментальное исследование мобилизации остаточной нефти при заводнении карбонатных коллекторов // Нефтяное хозяйство, 2015 г., № 8, С. 72–76.

13. Михайлов Н.Н. Остаточное нефтенасыщение разрабатываемых пластов. – М.: Недра, 1992. 272 с.

14. Михайлов Н.Н. Физика нефтяного и газового пласта (физика нефтегазовых пластовых систем). М.: МАКС пресс, 2008. Учебное пособие, том 1, 448 с.

15. Михайлов Н.Н. Технология доработки заводненных пластов на основе исследования структуры и подвижности остаточной нефти // Труды VII Международного технологического симпозиума. – Сб. «Новые технологии освоения и разработки трудноизвлекаемых запасов нефтегазоотдачи». – М.: Российская академия государственной службы при Президенте РФ, 18–20 марта 2008 г., С.140–146. 344 с.

16. Михайлов Н.Н. Новые направления повышения информативности геолого-гидродинамического моделирования залежи // М.: Нефтяное хозяйство, 2013 г., № 3, С. 69–73.

17. Михайлов Н.Н., Варламов Д.П., Кленков К.А. Моделирование влияния систем расстановки скважин на остаточное нефтенасыщение заводненных пластов // Бурение и нефть, 2004, № 1, С. 13–15.

18. Михайлов Н.Н., Глазова В.И., Высоковская Е.С. Прогноз остаточного нефтенасыщения при проектировании методов воздействия на пласт и призабойную зону // Научно-технич. обзор. М., ВНИИОЭНГ, серия: Нефтепромысловое дело, Вып. 22(71), 1983. 71 с.

19. Михайлов Н.Н., Джемесюк А.В., Кольчицкая Т.Н., Семенова Н.А. Изучение остаточного нефтенасыщения разрабатываемых пластов // М., ВНИИОЭНГ, 1990, 60 с.

20. Михайлов Н.Н., Кольчицкая Т.Н. Исследование диффузионных и массообменных процессов в прискважинной зоне при вскрытии пласта бурением // Тезисы докладов II-й Всесоюзной научно-технич. конф.: Вскрытие пластов и освоение скважин. 20–22 сентября 1988 г., Иваново-Франковск.

21. Михайлов Н.Н., Кольчицкая Т.Н., Джемесюк А.В. Состояние и распределение остаточной нефти в заводненных пластах / Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности: Сб. ст., с. 204–213. / Институт проблем нефти и газа РАН; Ред. колл. А.Н. Дмитриевский (отв. ред.) и др. – М.: Наука, 2000, 399 с.

22. Михайлов Н.Н., Мелехин С.В., Полищук В.И. Экспериментальное и модельное исследование влияния закачки слабоминерализованной воды на нефтеотдачу пластов / Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений – М.: ВНИИОЭНГ, 2016 г., № 7. С. 19–30.

23. Михайлов Н.Н., Мухамедшин Р.З. Остаточные запасы нефти в техногенно изменённых пластах: перспективы и возможности доизвлечения // Материалы расширенного заседания ЦКР Роснедра (нефтяная секция) 45 лет ЦКР МНП НАЭН 2008 г. С. 90–106.

24. Михайлов Н.Н., Полищук В.И., Хазигалеева З.Р. Моделирование распределения остаточной нефти в заводнённых неоднородных пластах // М.: Нефтяное хозяйство, 2014 г., № 8. С. 36–39.

25. Михайлов Н.Н., Полищук В.И., Хазигалеева З.Р. Изучение эффективности гидродинамических методов доизвлечения остаточной нефти из неоднородных заводнённых пластов // М.: Вестник ЦКР Роснедра, 2015 г., № 1. С. 36–43.

26. Михайлов Н.Н., Семенова Н.А. Особенности влияния структуры и величины смачиваемости на величину псевдотупиковой пористости // Материалы II Международного научного симпозиума «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов» 15–16 сентября 2009 г. В 2 т. – М.: ОАО «Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт им. академика А.П. Крылова» (ОАО «ВНИИнефть»), 2009 г. 257 с.

27. Михайлов Н.Н., Чумиков Р.И. Экспериментальные исследования подвижности капиллярно-защемленных фаз // М.: Вестник ЦКР Роснедра, 2009, № 5. С. 42–48.

28. Х. Муслимов, Р.С. Хисамов, Э.И. Сулейманов и др. Повышение приемистости нагнетательных скважин с помощью магнитных устройств в НГДУ «Иркенефть» // Нефтяное хозяйство, 1998, № 7. С. 24–25.

29. Орлов Л.И. Изменение электрического сопротивления песчаников в процессе вытеснения нефти соленой и пресной водой. // Новости нефтяной и газовой техники. – ГИНТИ. – 1961, № 7. С. 34–37.

30. Ручкин А.В. Особенности формирования зоны проникновения в карбонатных породах различного типа // Разведочная геофизика. – М.: Недра, 1973. Вып. 57. С. 139–150.

31. Саркисян С.Г., Котельников Д.Д. Глинистые минералы и проблемы нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1980. 232 с.

32. Сахабутдинов Р.З. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. 324 с.

33. Ступоченко В.Е. Влияние глинистости коллектора на полноту вытеснения нефти водой / В.Е. Ступоченко // Геолого-физические аспекты обоснования коэффициента нефтеотдачи: тр. / ВНИГНИ. – М., 1981. Вып. 228. С. 59–79.

34. Кольчицкая Т.Н., Михайлов Н.Н., Семенова Н.А. Моделирование влияния гетерогенной смачиваемости пласта на блокировку запасов углеводородов. М.: Бурение и нефть, 2004, № 4. С. 18–20.

35. Ступоченко В.Е. Научное обоснование методов интенсификации разработки глиносодержащих коллекторов и усовершенствованных полимерных технологий с целью повышения нефтеотдачи пласта // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. – М.: ВНИИнефть, 2000. 437 с.

36. Физико-геологические проблемы остаточной нефтенасыщенности Н.Н. Михайлов, Т.Н. Кольчицкая, А.В. Джемесюк и др. – М: «Наука», 1993. 174 с.

37. Фрид Ж. Загрязнение подземных вод. М.: Недра, 1981. 301 с.

38. Хавкин А.Я. Нанотехнологии в добыче нефти и газа / Учебное пособие // М., Издательство «НЕФТЬ и ГАЗ», изд. 4. 2016. 358 с.

39. Цветкова М.А. Влияние минералогического состава песчаных пород на фильтрующие способности и нефтеотдачу / М.А. Цветкова // Труды Института нефти АН СССР. 1954. Вып. 3. С. 207–211.

40. Abrams A. The influence of fluid viscosity, interfacial tension, and flow velocity on residual oil saturation left by waterflood // SPEJ. 1975. Vol. 15. Oct. P. 437–447.

41. A laboratory and field study of wettability adjustment in water flooding / R.O. Leach, O.R. Wagner, H.W. Wood, C.F. Harpke // J. Petrol. Technol. 1962. 14. P. 206–212.

42. Amaefule J.O., Handy L.L. The effect of interfacial tensions on relative oil/water permeabilities of consolidated porous media // Ibid. 1982. Vol. 22. № 22. P. 371–381.

43. J.E Aristiza'bal-Fontal, F.B Corte's, C.A Franco. Viscosity reduction of extra heavy crude oil by magnetite nanoparticle-based ferrofluids, // Adsorption Science & Technology, (Special Collection: III Workshop on Adsorption, Catalysis and Porous Materials) 0(0), 2017. P.1–23

44. Akhmetgareev, V. 40 Years of Low-Salinity Waterflooding in Pervomaiskoye Field, Russia: incremental oil / V. Akhmetgareev, R. Khisamov // Paper SPE–174182 presented at the 11th SPE European Formation Damage conference held in Budapest, Hungary, 3–5 June.

45. Austad T., Rezaeidoust A., Puntervold T. Chemical Mechanism of Low Salinity Water Flooding in Sandstone Reservoirs. // SPE Improved Oil Recover Symposium. Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers. SPE–129767 – 2010, 4–28 April.

46. Batycky J.P., McCaffery F.G. Paper №78–29–26 presented at the 29th Annual Technical Meeting of the Petroleum Society of CIM. Calgary, 1978.

47. Bernard, G.G. Effect of floodwater salinity on recovery of oil from cores containing clays / G.G. Bernard // In Proc. SPE Annual Conference and Exhibition, Los Angeles, CA, 26–27 October 1967. Tulsa, OK, Society of Petroleum Engineers.

48. Buckley, J.S., Liu, Y. and Monsterlee, S.: Mechanism of Wettability Alteration by Crude Oils, SPEJ (March 1998), 3. P. 54–61.

49. Chatris I., Morrow N.R. Correlation of capillary number relationships for sandstones // SPEJ. 1984. Oct. P. 555–562.

50. Davis G.W., Gamble I.J.A., Heaviside J. Field-wide variations in residual oil saturation in a North Sea sandstone reservoir // SPEJ. 1993. Apr. P. 359–368.

51. Dgemesuk A.V., Mikhailov N.N. Hydrodynamic models of the residual oil distribution in water-flood reservoirs // Fluid dynamics. – Consultants bureau, New York, 2000.

52. Dullien F.A.L., Dhavan G.K., Nur Gurak, Babjak L. A relationship between pore structure and residual oil saturation in tertiary surfactant floods // SPEJ. 1972. Aug. P. 289–296.

53. Ehrlich R., Hasiba H.H., Raimondi P. Alkaline waterflooding for wettability alteration – evaluating a potential field application // JPT. 1974. Dec. P.1335–1343.

54. Filoco, P.R. and Sharma, M.M.: «Effect of Brine Salinity and Crude-Oil Properties on Relative Permeabilities and Residual Saturations», paper SPE 49320 presented at the 1998 SPE Annual Meeting, New Orleans, Louisiana, 27–30 September.

55. Foster W.R. A low tension waterflooding process // JPT. 1973. Vol. 25, Febr. P. 205–210.

56. Fulcher R.A., Ertekin T., Stahl D.C. The effect of capillary number and its constituents on two phase relative permeabilities curves // JPT. 1985. Vol. 37, Febr. P. 249–260.

57. Gupta S.P., Trushenski S.P. Micellar flooding – compositional effect on oil displacement // SPEJ. 1979. Apr. P. 116–128.

58. Jairam Kamath, Robert F. Meyer., Frank N. Nakagawa Understanding waterflood residual oil saturation of four carbonate rock types // SPEJ. 2001. SPE 71505. P. 1–6.

59. Hirasaki, G.J. Wettability: Fundamentals and Surface Forces – SPEFE, (1991) 6, P. 217–226.

60. Hirasaki G.J, Miller C.A, Puerto M. Recent Advances in Surfactant EOR. SPE–115386–PA: Society of Petroleum Engineers. SPE Journal, 2011.

61. Ivanov D.A., Araujo Fresky M.G. Dynamics of Two-Phase Immiscible Pulsed Flow. – SPE–99678–MS. Society of Petroleum Engineers. Tulsa, Oklahoma, USA. 2006, 22–26 April.

62. Jadhunandan, P. Effects of brine composition, crude oil and aging conditions on wettability and oil recovery: PhD Thesis / P. Jadhunandan; University of Wyoming. – Wyoming, 1990.

63. Jadhunandan, P. Effect of wettability on waterflood recovery for crude oil/brine/rock systems / P. Jadhunandan, N. Morrow // SPE Reservoir Eval. Eng. – 1995. 10. P. 40–46.

64. Jadhunandan P., Morrow N. Effect of wettability on waterflood recovery for crude oil/brine/rock systems // SPE Reservoir Eval. Eng., 1995, 10. P. 40–46.

65. Kaminsky, R. and Radke C.J.: Water Films, Asphaltenes, and Wettability Alteration, paper SPE 39087 presented at the 1998 SPE/DOE Symposium on IOR, Tulsa, Oklahoma, 19–22 April.

66. S. Kulathu, A.Y. Dandekar, S. Patil, S. Rkataniar Low Salinity Cyclic Water Floods for Enhanced Oil Recovery on Alaska North Slope. SPE–165812–MS. Society of Petroleum Engineers. Jakarta, Indonesia, 2013. 22–24 October.

67. Lee, S.Y., Webb, K.J., Collins, I., Lager, A., Clarke, S., O’Sullivan, M., et al., 2010. Low salinity oil recovery: Increasing understanding of the underlying mechanisms, SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, Paper SPE 129722.

68. Lefebvre du Prey E.L. Factors affecting liquid–liquid relative permeabilities of a consolidated porous medium // SPEJ. 1973. Vol. 13. Febr. 39p.

69. Lesin V.I., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B. Viscosity of liquid suspensions with fractal aggregates: magnetic nanoparticles in petroleum colloidal structures // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. Vol. 392. P. 88–94.

70. Leverett M.C. Flow of oil-water mixtures through un consolidated sands // Trans. AIME. 1939. Vol. 132. 149 p.

71. MacDonald I., Dullien F.A.L. Correlation tertiary oil recovery in water-wet systems // SPEJ. 1976. Febr. P. 7–9.

72. McGuire, P.L., Chatham, J.R., Paskvan, F.K., Sommer, D.M. and Carini, F.H. Low Salinity Oil Recovery: An Exciting EOR Opportunity for

Alaska's North Slope, paper SPE 93903 presented at the SPE Western Regional Meeting, Irvine, California, 2005 30 March – 1 April.

73. Moore T.F., Slobod R.L. The effect of viscosity and capillarity on the displacement of oil by water // *Prod. Month.* 1956. Aug. P. 20–30.

74. Mungan, N. Permeability reduction through changes in pH and salinity / N. Mungan // *J. Pet. Technol.* 1965. 17 (12). P. 1449–1453

75. Nassar N.N., Betancur S., Acevedo S. et al. Development of a population balance model to describe the influence of shear and nanoparticles on the aggregation and fragmentation of asphaltene aggregates // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54, P. 8201–8211.

76. Ojeda E., Preston F., Calhoun J.C. Correlation of oil residuals following surfactant floods // *Prod. Month.* 1953. Dec. P. 20–29.

77. Robertson, E.P. Low-Salinity Waterflooding to Improve Oil Recovery – Historical Field Evidence / E.P. Robertson // Paper SPE 109965 Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Anaheim, CA, 11–14 November 2007.

78. Shariatpanahi, S.F. Initial wetting properties of carbonate oil reservoirs: Effect of the temperature and presence of sulfate in formation water / S.F. Shariatpanahi, S. Strand, T. Austad // *Energy & Fuels*, 2011. 25 (7). P. 3021–3028.

79. Stephen J. Salter, Kishore K. Mohanty *Multiphase Flow in Porous Media: I. Macroscopic Observations and Modeling*. SPE 11017–MS. Society of Petroleum Engineers. New Orleans, Louisiana, 1982. 26–29 September.

80. Taber J.J. Dynamic and static forces required to remove a discontinuous oil phase from porous media containing both oil and water // *SPEJ*. 1969. Vol. 29. N1. P.3–10.

81. Tang, G.-Q. Influence of brine composition and fines migration on crude/oil/rock interactions and oil recovery / G.-Q. Tang, N.R. Morrow // *J. Pet. Sci. Eng.* 1999, 24. P. 99–111.

82. Tang G.Q. and Morrow N.R. Salinity, Temperature, Oil Composition, and Oil Recovery by Waterflooding. Paper SPE 36680 presented at the 1996 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, U.S.A. 1996, 6–9 October.

83. Tang G., Morrow N.R. Oil Recovery by Waterflooding and Imbibition–Invading Brine Cation Valency and Salinity // *Proc. International Symposium of the Society of Core Analysts*. – Golden, Colorado, Aug. 1999.

84. Wagner, O.R. Improving oil displacement efficiency by wettability adjustment / O.R. Wagner, R.O. Leach // *Trans. AIME*. 1959, 216. P. 65–72.

85. Webb K.J. Comparison of high/low salinity water/oil relative permeability / K.J. Webb, A. Lager, C.J.J. Black // Paper SCA2008-39 presented at the International Symposium of the Society of Core Analysts held in Abu Dhabi, UAE 29 October – 2 November, 2008.

86. Webb, K.J., Black, C.J.J. and Al-Ajeel, H. Low Salinity Oil Recovery – Log-Inject-Log. SPE 89379, 2004 SPE/DOE Fourteenth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 2004, 17–21 April.

87. Webb, K.J., Black, C.J.J. and Edmonds, I.J.: Low Salinity Oil Recovery: The Role of Reservoir Condition Corefloods. – 13th European Symposium on Improved Oil Recovery, Budapest, Hungary, 2005, 25–27 April.

88. Yildiz, H.O. Effect of brine composition on recovery of Moutray crude oil by waterflooding / H.O. Yildiz, N. Morrow // J. Petrol. Sci. Eng., 1996, 14. P. 159–168

89. Zhang, Y. Comparison of Secondary and Tertiary Recovery with Change in Injection Brine Composition for Crude Oil/Sandstone Combinations / Y. Zhang, N.R. Morrow // Paper SPE 99757 presented at the SPE/DOE Symposium on Oil Recovery. Tulsa, April 2006.

МИХАЙЛОВ Николай Нилович

В 1971 г. окончил с отличием МИНХиГП им. И.М. Губкина по специальности «Геофизические методы поисков и разведки месторождений полезных ископаемых». Доктор технических наук, профессор кафедры Разработки и эксплуатации нефтяных месторождений РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, главный научный сотрудник ИПНГ РАН. Подготовил 17 кандидатов наук, консультант 2 докторских работ. Председатель экспертного совета ВАК при Минобрнауки РФ по проблемам нефти и газа. Действительный член РАЕН, член Центральной комиссии по разработке месторождений горючих ископаемых (нефтяная секция), член Научно-технического совета ОАО «Газпром», эксперт РФФИ по отделению «Науки о Земле», эксперт Российского научного фонда, член Учёных советов ИПНГ РАН и РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина. Член редакционной коллегии журналов «Нефтяное хозяйство», «Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений» и «Нефтепромысловое дело». Автор 370 печатных работ, в том числе 17 монографий и учебных пособий. Дважды удостоен Премии им. И.М. Губкина, почётный нефтяник РФ.



МОТОРОВА Ксения Александровна

Ксения Александровна Моторова родилась в Москве. В 2008 г. окончила Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина по специальности «Физические процессы нефтегазового производства», в 2017 г. защитила кандидатскую диссертацию на тему «Микроструктурная смачиваемость коллекторов нефти и газа». Старший научный сотрудник кафедры «Теоретических основ разработки месторождений нефти и газа» Геологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, читает лекции и проводит практические занятия по дисциплине «Подземная гидромеханика». Автор и соавтор 37 печатных работ, в том числе одной монографии, патента и лабораторной работы. Победитель первой номинации Конкурса работ студентов, аспирантов и молодых ученых МГУ им. М.В. Ломоносова, учрежденного О.В. Дерипаской в 2016 году, награждена пятью дипломами за лучший устный доклад на всероссийских и международных конференциях в период с 2005–2016 гг.

СЕЧИНА Лариса Сергеевна

Сечина Лариса Сергеевна окончила в 1974 г. химико-технологический факультет МИХиГП им. И.М. Губкина.

Научный сотрудник лаборатории Гидрогазодинамики в процессах разработки месторождений углеводородов (сектор геолого-физических методов извлечения остаточной нефти) ИПНГ РАН.

Специалист, владеющий современными физическими и химическими методами исследования дисперсных систем. Разрабатывает новые методики исследования физических и поверхностных свойств пласта. Автор более сорока научных публикаций, в том числе монографии, патента. Регулярный участник международных конференций.

Основное направление работ – экспериментальные исследования и изучение роли адсорбционных процессов и влияния отдельных компонентов нефти на возникновение гидрофобных участков в поровом пространстве пород.



УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Михайлов Николай Нилович
Моторова Ксения Александровна
Сечина Лариса Сергеевна

СМАЧИВАЕМОСТЬ НЕФТЕГАЗОВЫХ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ

Редактор *Т.К. Рубинская*
Художник-график *М.С. Голубева*
Технический редактор *Г.В. Лехова*
Корректор *Я.В. Ткачева*
Компьютерная верстка *Ю.А. Титова*

Подписано в печать 11.10.19. Формат 60×90¹/₁₆. Гарнитура «Петербург». Печать офсетная. Печ. л. 22,5. Уч.-изд. л. 24,0. Тираж 500 экз. Заказ 4932.



Отпечатано в ОАО «Можайский полиграфический комбинат»

143200, Россия, г. Можайск, ул. Мира, 93.

www.oaompk.ru, тел.: (495) 745-84-28, (49638) 20-685

ISBN 978-5-91961-313-8



9 785919 613138

