

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию  
Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

Факультет разработки нефтяных и газовых месторождений  
Кафедра бурения нефтяных и газовых скважин  
Направление 553600 – «Нефтегазовое дело»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему «Экспериментальная оценка применимости  
новых ПАВ для обработок призабойных зон скважин»

Дипломник НД-01-1 Лосев А.П. \_\_\_\_\_

Руководитель профессор, д.ф.-м.н. Евдокимов И.Н. \_\_\_\_\_

«Работа допущена к защите»

Зав. кафедрой д.т.н. Ангелопуло О.К. \_\_\_\_\_

Дата защиты \_\_\_\_\_

Оценка ГАК \_\_\_\_\_

Москва 2005 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию  
Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

Факультет разработки нефтяных и газовых месторождений

Кафедра бурения нефтяных и газовых скважин

Направление 553600 – «Нефтегазовое дело»

группа НД-01-1

ЗАДАНИЕ НА ДИПЛОМНУЮ РАБОТУ

Студент Лосев Александр Павлович.

Тема дипломной работы «Экспериментальная оценка применимости новых ПАВ для обработок призабойных зон скважин».

Время выполнения дипломной работы с 18.05 по 01.06.2005 г.

Руководитель дипломной работы профессор, д.ф.-м.н. Евдокимов И.Н., Кафедра физики РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, профессор.

Тема дипломной работы и руководитель утверждены приказом № 90 от 18.05.2005 г.

Зав. кафедрой д.т.н. Ангелопуло О.К. \_\_\_\_\_ «\_\_» \_\_\_\_\_ 2005 г.

Задание принял к исполнению \_\_\_\_\_ «\_\_» \_\_\_\_\_ 2005 г.

\_\_\_\_\_

## Аннотация

Описаны основные физико-химические процессы, происходящие при вскрытии и обработках пласта. Перечислены основные требования к водорастворимым поверхностно-активным веществам, применяемым для вскрытия продуктивного пласта и обработок призабойных зон скважин. Описаны использованные в работе методики измерения межфазного натяжения и показателя преломления поверхностно-активных веществ для условий термостатирования. Проведён оригинальный комплексный физико-химический анализ и даны рекомендации по применению новых отечественных реагентов-гидрофибизаторов призабойной зоны нефтяных пластов нефтеноса ГФ и нефтеноса К.

## Содержание

	стр.
Введение . . . . .	5
1. Физико-химические явления при вскрытии и обработке пласта	6
2. Особенности применения водорастворимых ПАВ при вскрытии и обработках продуктивного пласта . . . . .	12
3. Экспериментальная оценка применимости нефтенола ГФ и нефтенола К в качестве реагентов для обработок призабойных зон скважин	
3.1. Постановка задачи . . . . .	16
3.2. Принципы измерений и оборудование . . . . .	17
3.3. Описание реагентов и экспериментальная часть . . . . .	22
Выводы . . . . .	30
Список использованной литературы . . . . .	31

## Введение

Возможность сохранить фильтрационную способность пласта и естественную проницаемость призабойной зоны при его вскрытии, а также возбудить в короткие сроки притоки нефти и газа основывается на ряде научных положений и, конечно, не может ограничиваться лишь общими знаниями нефтегазопромыслового дела. Огромное значение при вскрытии и обработках пласта имеют физико-химические процессы.

Степень развития техники и технологии позволяет сейчас поставить вопрос о необходимости комплексного и ретроспективного подхода к решению глобальной проблемы - сохранения, восстановления и повышения продуктивности нефтяных пластов в последовательной цепи: «вскрытие пласта - эксплуатация - ремонт скважин». Для этого необходимо развитие и совершенствование качественных технологических жидкостей, разработка нового поколения составов с регулируемыми и управляемыми, практически с заранее заданными, физико-химическими и технологическими свойствами. Основные критерии при синтезе, отборе и применимости рабочих жидкостей в процессах нефтедобычи - не влияние на фильтрационно-коллекторские параметры продуктивных пластов, а собственно их улучшение.

Ввиду недостаточного понимания процессов, происходящих в пласте при вскрытии и обработках (отсутствия точных научных методов), экспериментальные методы оценки тех или иных воздействий, очевидно, становятся единственно верными. В представленной работе на основании комплексного физико-химического анализа дана экспериментальная оценка применимости новых отечественных ПАВ – гидрофобизаторов призабойной зоны пласта. Особое значение в исследовании уделено физическим условиям безопасного (с точки зрения загрязнения призабойной части пласта) применения реагентов.

## 1. Физико-химические явления при вскрытии и обработке пласта

При вскрытии пласта под влиянием репрессии у забоя фильтрат промывочной жидкости непрерывно вытесняется в пласт. Вытеснение в пласт фильтратов промывочной или рабочей жидкостей определяется рядом факторов: распределением в теле пласта литологических разностей и его неоднородностью, величиной репрессии, силами гравитации и межфазных натяжений. Глубина проникновения зависит также от качественного состава жидкости, времени контакта и в особенности от количества жидкости, отфильтрованной в пласт. В трещины и другие формы полостей в результате инфильтрации переносятся и переоткладываются твёрдая фаза промывочной жидкости, избыток химических реагентов.

Проникновение в пласт промывочной жидкости и её фильтрата ведёт к изменению прежде всего структуры порового пространства и проницаемости пристволенной зоны. Степень этого изменения зависит от ряда факторов и уменьшается по мере удаления от скважины. В гранулярном пласте всю область, в которую проникли промывочная (рабочая) жидкость и её фильтрат, условно подразделяют на две зоны: зону кольматации, примыкающую к скважине, и зону проникновения фильтрата.

Зона кольматации – это тот участок вокруг скважины, в поры которого проникли частицы дисперсной фазы промывочной жидкости. Размеры зоны кольматации зависят прежде всего от гранулометрического состава твёрдой дисперсной фазы, размера пор и каналов, структуры пористого пространства, перепада давления и времени воздействия промывочной жидкости на породу.

Влияние фильтрата промывочной жидкости на коллекторские свойства более сложно. Проникая в пласт, фильтрат жидкости на водной основе увлажняет породу. Часто в фильтрате содержатся химические вещества, способствующие увеличению гидрофильности породы и, следовательно, количества физически связанной воды. Но увеличение толщины гидратных оболочек ведёт к уменьшению эффективного сечения поровых каналов, а повышение водонасыщенности – к уменьшению

фазовой проницаемости для нефти и газа.

В продуктивных пластах, как правило, имеется некоторое количество глинистых минералов. Под влиянием водного фильтрата многие из глинистых минералов гидратируют и увеличиваются в объёме, набухают. Под воздействием водного фильтрата может происходить также дезинтеграция глинистых частиц и одновременно гидратация. Дезинтеграции способствуют щёлочи. В результате дезинтеграции увеличивается суммарная поверхность глинистых частиц и количество связанной воды. Оба процесса – гидратация и дезинтеграция – ведут к уменьшению эффективного сечения поровых каналов, закрытию некоторых из них и уменьшению проницаемости.

Проникая в продуктивный пласт, фильтрат оттесняет от скважины пластовый флюид. Фильтрат обычно имеет меньшую вязкость, чем нефть. Продвигаясь по поровым каналам и микротрещинам, он встречает меньшее гидравлическое сопротивление и на некоторых участках движется быстрее, чем нефть. Наиболее благоприятствует такому движению водного фильтрата участки поровых каналов с явно выраженной гидрофильной поверхностью. Совершенно чёткой границы между зоной, занятой фильтратом, и чисто нефтяной (газовой) частью пласта нет. По крайней мере, в части пристволенной области образуется смесь водного фильтрата и пластовой нефти. В поровых каналах этой области жидкая среда разбита на капельки водного фильтрата и нефти (эмульсия). При движении эмульсии в пористой среде возникают значительно большие гидравлические сопротивления, нежели при фильтрации однородной жидкости. В случае образования водонефтяной эмульсии гидравлические сопротивления фильтрации нефти к скважине возрастают, а фазовая проницаемость уменьшается также благодаря эффекту Жамена.

Согласно исследованиям Жамена, дополнительное гидравлическое сопротивление при движении несмешивающихся жидкостей в каналах пласта, имеющих переменное сечение, можно найти по формуле:

$$p_{ж} = 2\sigma \cdot \left( \frac{1}{r'_m} - \frac{1}{r''_m} \right), \quad (1)$$

где  $\sigma$  – межфазное натяжение на границе нефть – вода;  $r'_m$ ,  $r''_m$  – соответственно

радиусы менисков глобул в суженной и расширенной частях порового канала.

Схема деформации капли нефти при вытеснении водой в капилляре постоянного поперечного сечения представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Схема деформации капли в капилляре постоянного поперечного сечения.

В фильтрате промывочной жидкости содержатся в растворённом виде различные химические вещества. Некоторые из них при взаимодействии с веществами, присутствующими в продуктивном пласте, могут давать нерастворимые осадки. Например, если в пласт в качестве фильтрата поступает жёсткая вода, содержащая значительное количество ионов кальция, часть органических веществ может выпасть в осадок (например, в виде кальциевых мыл). В результате часть поровых каналов может быть закрыта, сечение других каналов – сужено.

В водном фильтрате всегда содержится большое количество воздуха. Кислород воздуха может окислять некоторые компоненты пластовой нефти и способствовать выпадению в осадок образующихся при этом смолистых веществ. Возможно, что в отдельных случаях парафины, асфальтены и смолы выпадают в осадок вследствие уменьшения температуры в пристволенной зоне во время промывки скважины.

Снижение проницаемости коллектора под воздействием фильтрата промывочной жидкости, как правило, гораздо меньше, чем в результате коагуляции частицами твёрдой фазы. Однако глубина проникновения фильтрата в пласт во много раз больше толщины зоны коагуляции. Наиболее интенсивно

фильтрат проникает в пласт в период бурения и промывки скважины. После прекращения промывки скорость проникновения фильтрата уменьшается как вследствие образования малопроницаемой корки на стенках скважины, так и в результате уменьшения порового давления промывочной жидкости при остановке циркуляции.

Зная величину скорости фильтратоотдачи в динамических условиях, из простых соотношений можем получить формулу для оценки минимально возможного значения радиуса загрязнённой фильтратом зоны:

$$R_3 = \sqrt{R_c^2 + \frac{2 \cdot R_c \cdot \Phi_d \cdot t}{k_{оп}}}, \quad (2)$$

где  $R_3$  – минимальный радиус загрязнённой фильтратом зоны пласта (см. рисунок 2);  $R_c$  – радиус скважины;  $\Phi_d$  – скорость фильтратоотдачи промывочной (технической) жидкости в динамических условиях;  $t$  – время промывки скважины;  $k_{оп}$  – коэффициент открытой пористости.

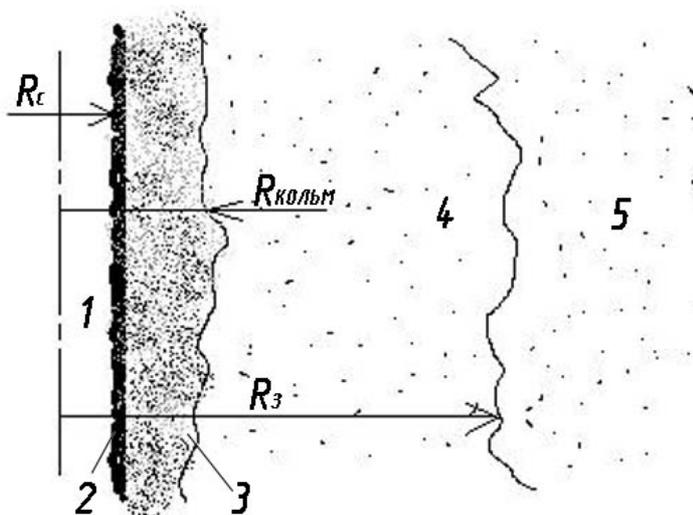


Рис. 2. Схема загрязнения призабойной части пласта:

1 – скважина, заполненная буровым раствором; 2 – фильтратоотдающая корка; 3 – закольматированная зона; 4 – зона проникновения фильтрата промывочной жидкости; 5 – незагрязнённая часть пласта.

С увеличением продолжительности воздействия и динамической фильтратоотдачи растёт радиус зоны загрязнения. С повышением температуры в скважине понижается вязкость фильтрата и соответственно возрастают динамическая фильтратоотдача и радиус загрязнённой зоны.

Отфильтровывание под влиянием разности давлений является главной, но не единственной причиной проникновения дисперсионной среды промывочной

жидкости в продуктивный пласт. Она может поступать, хотя и в гораздо меньших количествах, также под влиянием других факторов, таких, как осмотическое давление, капиллярные силы.

Капиллярное давление обратно пропорционально радиусу поровых каналов (формула 1). В продуктивном пласте на значительном расстоянии от водонефтяного (газоводяного) контакта многие капиллярные и субкапиллярные поры заполнены углеводородами. При вскрытии пласта бурением с применением промывочной жидкости на водной основе равновесие капиллярных сил нарушается, и водная фаза начинает внедряться в тонкие нефтегазонасыщенные поры, оттесняя из них углеводороды в крупные поры. Процесс капиллярного впитывания может продолжаться до наступления равновесия капиллярных давлений.

В период промывки скважины роль внедрения дисперсионной среды под влиянием осмотических и капиллярных сил незначительна по сравнению с ролью фильтрации под влиянием избыточного давления. В период же покоя картина может существенно измениться. Если продуктивный пласт малопроницаем, роль капиллярных сил может быть, по-видимому, превалирующей.

При большой продолжительности воздействия промывочной жидкости с высокой водоотдачей водонасыщенность узкой зоны, примыкающей к скважине, под совокупным влиянием указанных факторов может, вероятно, подняться до уровня, при котором вся нефть, способная двигаться, будет оттеснена в глубь пласта. Это значит, что фазовая проницаемость такой зоны для нефти упадёт до самого низкого уровня.

В зоне проникновения водной дисперсионной среды фильтрационная способность породы значительно снижается ещё вследствие набухания глин, участвующих в породообразовании или служащих цементным материалом.

Таким образом, описанные явления сильно затрудняют получение притоков нефти и газа из пласта и введение в пласт рабочих жидкостей, при этом повышается давление вытеснения, снижается эффект от обработки пласта.

Граница раздела между промывочной жидкостью, породой и пластовой жидкостью является местом наиболее активного физико-химического

взаимодействия. На разделах фаз появляются адсорбционные силы и силы прилипания, возникают поверхности свободной энергии, повышается (или понижается) поверхностное натяжение, происходит диспергирование одной жидкости в другой.

Превращения на границах фаз и изменения молекулярной природы твёрдой поверхности горной породы оказывают разностороннее действие на фильтрацию нефти и газа в пористой среде, усиливающие или, наоборот, ослабляющие показатели фильтрации. Физико-химическим состоянием в конечном счёте определяется возможность сохранения или утраты пластом своих природных свойств.

Таким образом, на контакте фаз изменяется смачиваемость горной породы, дисперсность, межфазное натяжение.

## 2. Особенности применения водорастворимых ПАВ при вскрытии и обработках продуктивного пласта

При проникновении водного фильтрата промывочной жидкости в нефтенасыщенный пласт в поровых каналах возникает капиллярное давление, способствующее продвижению фильтрата в глубь породы и препятствующее фильтрации нефти к скважине. Величину капиллярного давления и, следовательно, эффект Жамена можно уменьшить, если найти средства для резкого снижения межфазного натяжения на границе фильтрат – углеводородная среда, увеличения эффективного радиуса поровых каналов за счёт сокращения толщины адсорбционных оболочек и плёнок на поверхности породы, гидрофобизации этой поверхности с таким расчётом, чтобы довести краевой угол смачивания до максимальных величин. Таким средством является применение соответствующим образом подобранных поверхностно-активных веществ.

Е.М. Соловьёв сформулировал следующие важнейшие требования к поверхностно-активным веществам [11], применяемым для вскрытия и обработок призабойной части пласта. Поверхностно-активные вещества, вводимые в промывочную жидкость для вскрытия продуктивного пласта и используемые при обработках ПЗП, должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) при малой концентрации значительно уменьшать поверхностное натяжение на границе раздела вода – углеводородная среда;
- 2) улучшать смачиваемость породы нефтью в присутствии водного фильтрата промывочной (технической) жидкости;
- 3) не образовывать нерастворимого осадка при контакте с пластовыми водами, содержащимися в них солями и с горными породами;
- 4) препятствовать диспергированию и набуханию глинистых частиц, содержащихся в пласте, в присутствии водного фильтрата;
- 5) в возможно меньшей степени адсорбироваться на поверхности породы, так как при адсорбции в значительном количестве резко увеличивается расход ПАВ и стоимость обработки им;

- 6) препятствовать образованию эмульсии в пористой среде, а в тех случаях, когда образование эмульсии неизбежно, способствовать возможно более тонкому измельчению глобул дисперсной фазы в ней, препятствовать коалесценции этих глобул;
- 7) препятствовать образованию на границе фаз адсорбированных слоёв гелеобразной структуры, так как такие слои создают большое гидравлическое сопротивление фильтрации пластовой жидкости к скважине.

Поверхностно-активные вещества по способности диссоциировать подразделяются на ионогенные и неионогенные. Ионогенные в свою очередь делятся на катионактивные и анионактивные.

При использовании водорастворимых ионогенных ПАВ имеют место адсорбция на поверхности твердых частиц и их гидрофобизация, а также уменьшение поверхностного натяжения на границе нефть — вода. Здесь возможна как физическая адсорбция, так и химическая; последняя наиболее вероятна на карбонатах и глинах [6]. Гидрофобизация твердой поверхности и снижение поверхностного натяжения на границе нефть — вода увеличивают скорость вытеснения воды нефтью из призабойной зоны и количество вытесняемой воды. В результате этого призабойная зона в процессе последующей эксплуатации скважины оказывается более нефтенасыщенной, а следовательно, и более нефтепроницаемой.

Действие неионогенных ПАВ несколько отлично от ионогенных. Главную роль в процессе вытеснения воды нефтью здесь играет физическая адсорбция ПАВ на поверхности твердых частиц пород, а также снижение поверхностного натяжения на границе нефть — вода. При использовании этих ПАВ наблюдается уменьшение краевого угла смачивания капли нефти на твердой поверхности, в то время как при применении ионогенных ПАВ в ряде случаев наблюдается обратное.

Хотя механизм действия ионогенных и неионогенных ПАВ различен, но конечные результаты по водоотдаче призабойной зоны при вытеснении воды, поступающей в скважину, нефтью могут быть одними и теми же.

При ионогенных ПАВ увеличение водоотдачи достигается главным образом вследствие увеличения краевых углов смачивания капель воды на твердой

поверхности, что приводит к уменьшению периметра смачивания, а следовательно, к уменьшению необходимой силы для отрыва ее от этой поверхности. Вместе с тем расплывание капли нефти на поверхности, смоченной водой, улучшает условия разрыва пленки воды нефтью и увеличивает дисперсность связанной воды на твердой поверхности. Снижение же поверхностного натяжения на границе нефть — вода увеличивает дисперсность свободной воды в объеме нефти.

При использовании неионогенных ПАВ возможность разрыва пленки воды значительно ухудшается. Краевые углы смачивания капель воды на твердой поверхности в среде нефти оказываются малыми. Здесь высокая водоотдача получается главным образом за счет сильного диспергирования воды на твердой поверхности и воды, не связанной с ней, а также благодаря значительно большему снижению поверхностного натяжения, чем в случае ионогенных ПАВ.

При одной и той же водоотдаче при использовании неионогенных и ионогенных ПАВ нефтепроницаемость призабойной зоны может быть различна. Это различие будет определяться в каждом из указанных случаев состоянием и размерами капель воды на поверхности твердых частиц и в свободном объеме нефти. Чем меньше будут размеры этих капель и больше краевые углы смачивания, тем больше будет нефтепроницаемость породы. Опыты показывают [1] в одних случаях большую водоотдачу при неионогенных ПАВ, в других — при ионогенных. Поэтому выбор ПАВ в каждом отдельном случае для увеличения водоотдачи целесообразно производить на основе экспериментов по вытеснению из породы водного раствора ПАВ той или иной нефтью.

Скорость освоения эксплуатационной скважины как при введении высококонцентрированного водного раствора ПАВ с нефтью в призабойную зону, так и при использовании водного раствора слабой концентрации, определяется суммарным значением фазовых проницаемостей призабойной зоны для нефти и воды; при использовании водного раствора слабой концентрации, помимо этого, также и глубиной проникновения его в призабойную зону.

Преимуществом применения ионогенных ПАВ является то, что они гидрофобизируют поверхность твердых частиц призабойной зоны. Поэтому если

происходит перемещение каких-то количеств воды в пласте в случае безводной скважины, хотя бы чрезвычайно малых (обычно даже безводная нефть содержит небольшое количество воды), то эти количества воды не будут задерживаться в призабойной зоне, а будут выноситься нефтью в скважину.

Это менее вероятно в случае неионогенных ПАВ, физически адсорбирующихся на поверхности твердых частиц. Применение неионогенных ПАВ имеет и тот недостаток, что они способствуют разрыву нефтяной пленки на твердой поверхности частиц и соприкосновению их с водой.

Таким образом, в скважинах с безводной нефтью наиболее приемлимыми являются ионогенные ПАВ, особенно в тех случаях, когда коллекторы торы характеризуются значительной глинистостью. Не исключается возможность использования неионогенных ПАВ, особенно там, где необходимо быстрое освоение скважины.

В обводненных скважинах для предотвращения конусообразования также наиболее пригодными являются ионогенные ПАВ. Их целесообразно применять и в тех случаях, когда вода прорвалась в скважину по различным наиболее проницаемым пропласткам. Однако вводить раствор ПАВ в призабойную зону лучше в смеси с нефтью, тем самым увеличивая суммарные фазовые проницаемости нефтенасыщенной зоны пласта для нефти и воды.

Таким образом, для достижения наилучшего результата по повышению нефтепроницаемости призабойной зоны пласта рекомендуют использовать и широко применяют в настоящее время смеси ионогенных и неионогенных ПАВ [5].

Выбор состава и концентрации таких смесей представляет собой сложную задачу, требующую научного подхода [5].

### 3. Экспериментальная оценка применимости нефтенола ГФ и нефтенола К в качестве реагентов для обработок призабойных зон скважин

#### 3.1. Постановка задачи

Для обеспечения эффективного регулирования межфазных натяжений в скважинных и пластовых условиях, предупреждения загрязнения призабойной части пласта избытком реагентов необходимо определить предельные концентрации ПАВ в скважинных растворах для реальных температурных условий, оценить фазовое состояние молекул. В работах Е.М. Соловьёва, Г.Т. Овнатанова, И.Л. Мархасина и других авторов особо подчёркивается необходимость комплексных физико-химических исследований промысловых ПАВ. В этой связи инструментальные методы определения фазовых превращений в водных растворах ПАВ в зависимости от концентрации и температуры имеют практическое значение и расширяют возможности поиска оптимальных составов для обработки продуктивных пластов.

Поверхностная активность водных растворов ПАВ значительно зависит от температуры и концентрации. Существуют предельные концентрации и температуры, при которых происходит изменение фазового состояния молекул ПАВ в растворах. Важно оценить критические их значения для реагентов, используемых в качестве компонентов растворов для обработки нефтяных пластов. Такие растворы работают в условиях непостоянных температур и давлений, находясь в постоянном контакте с большой поверхностью твёрдой фазы (скелет породы пласта, наполнители жидкостей вскрытия и гидроразрыва пласта и др.).

Задача настоящей работы состояла в определении предельных концентраций и температур водных растворов новых отечественных ПАВ нефтенола ГФ и нефтенола К для нахождения оптимальных условий их применения.

Для оценки фазового состояния молекул реагентов для реальных температурных условий измеряли межфазное натяжение и показатель преломления растворов.

## 3.2. Принципы измерений и оборудование

### 3.2.1. Измерение межфазного натяжения

Определение межфазного натяжения проводили методом счёта капель. Метод счёта капель основан на предположении о том, что масса капли, отрывающейся под действием собственного веса от конца капилляра, пропорциональна поверхностному натяжению на границе капля – окружающая среда:

$$G_i = \alpha \cdot \sigma, \quad (3)$$

где  $G_i$  – масса капли, кг;  $\alpha$  – постоянная прибора, пропорциональная радиусу капилляра;  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе капля – окружающая среда, Н/м.

Для измерения поверхностного натяжения углеводородной жидкости на границе с водой производится счёт капель жидкости, выпускаемой из капилляра. Если суммарная масса капель углеводородной жидкости в воде равна  $G$ , то, согласно формуле (3), поверхностное натяжение на разделе указанных жидкостей будет равно:

$$\sigma = \frac{G}{\alpha \cdot n}, \quad (4)$$

где  $n$  – число капель.

Если массу капель  $G$  выразить через объём и разность плотностей исследуемых жидкостей, то поверхностное натяжение можно определить по формуле:

$$\sigma = \frac{V \cdot (\rho_1 - \rho_2)}{\alpha \cdot n} \cdot g, \quad (5)$$

где  $V$  – суммарный объём капель, м<sup>3</sup>;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности жидкостей, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – ускорение силы тяжести, м/с<sup>2</sup>.

Для определения поверхностного натяжения на границе жидкость – жидкость использован сталагмометр. Устройство сталагмометра с воздушным термостатированием представлено на рисунке 3.

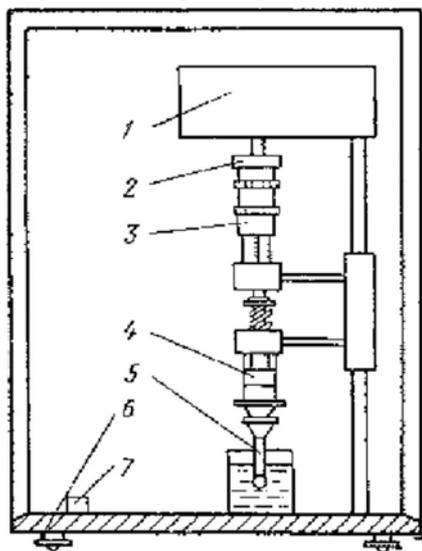


Рис. 3. Сталагмометр:

- 1 – электродвигатель; 2 – муфта;  
3 – микрометр; 4 – шприц;  
5 – капилляр; 6 – установочные винты;  
7 – уровень.

Конструкция сталагмометра имеет следующие особенности. Применение электродвигателя с понижающим редуктором позволяет выдавливать капли раствора из шприца медленно, равномерно, без толчков и сотрясений. Для повышения точности эксперимента за одно измерение выдавливается без остановки электродвигателя 10 капель или более.

В микрометре 3 (рис. 3) используется микровинтовая пара, преобразующая вращательное движение в поступательное. Так, если шаг микровинта равен 0,5 мм, а головка винта имеет круговую шкалу с 50 делениями, то поворот его на одно деление вызовет смещение на 0,01 мм. При измерении микровинтом доли деления по круговой шкале округляются до половины деления и предельная ошибка при это равна  $\pm 0,005$  мм.

При работе на сталагмометре очень важное значение имеет подготовка капилляра к эксперименту. В связи с этим перед началом работы шприц и капилляр тщательно промываются в бензоле и четырёххлористом углероде, после чего кипятятся в дистиллированной воде.

Жидкости, используемые для определения межфазного натяжения, предварительно термостатируются при температуре проведения опыта.

### 3.2.2. Измерение показателя преломления

Показатель преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-Б2М с подключённым к нему жидкостным цифровым термостатом U2.

Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления.

Рефрактометром можно исследовать вещества с показателем преломления от 1,2 до 1,7, а также определять массовую долю растворимых в воде сухих веществ.

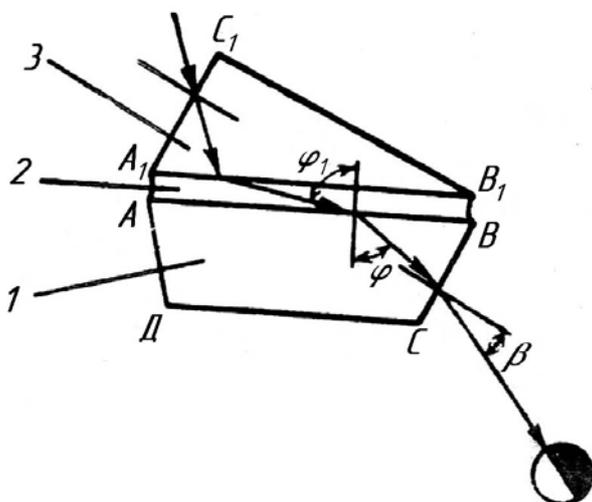


Рис. 4. Схема призм

рефрактометра:

- 1 – измерительная призма;
- 2 – исследуемая жидкость;
- 3 – осветительная призма.

Лучи света проходят осветительную призму 3 (см. рисунок 4), рассеиваясь на выходе матовой гранью  $A_1B_1$ , входят в исследуемую жидкость и падают на полированную грань  $AB$  измерительной призмы 1.

Поскольку на рефрактометре исследуются вещества, показатель преломления которых меньше показателя преломления измерительной призмы, то лучи всех направлений, преломившись на границе жидкости и стекла, войдут в измерительную призму 1.

По закону преломления имеем:

$$\sin \varphi = \frac{n}{N}, \quad (6)$$

$$\sin \beta = N \cdot \sin \beta', \quad (7)$$

причём  $\beta' = \varphi - \alpha$ .

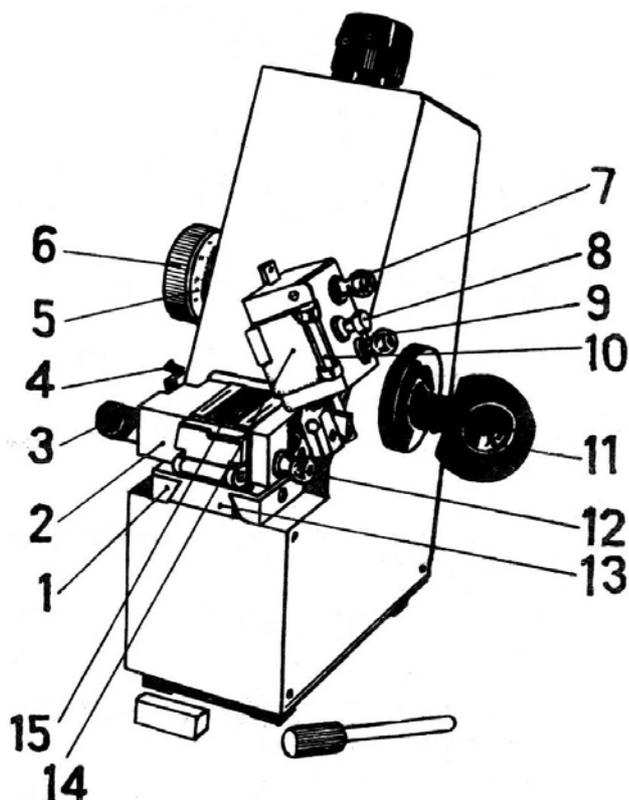


Рис. 5. Рефрактометр ИРФ-454 Б2М:  
 1 – направляющая;  
 2 – рефрактометрический блок;  
 3 – штанцер; 4 – крючок; 5 – шкала;  
 6 – нониус; 7 – штанцер; 8 – рукоятка; 9  
 – штанцер; 10 – шарнир;  
 11 – зеркало; 12 – штанцер;  
 13 – направляющая; 14 – заслонка; 15 –  
 зеркало.

Исключая промежуточные углы  $\beta'$  и  $\varphi$  из двух первых уравнений, получим формулу для определения показателя преломления исследуемого вещества:

$$n = \sin \alpha \cdot \sqrt{N^2 - \sin^2 \beta} + \cos \alpha \cdot \cos \beta, \quad (8)$$

где  $N$  - показатель преломления измерительной призмы;  $\beta$  - угол выхода луча из измерительной призмы;  $\alpha$  - преломляющий угол измерительной призмы.

При рассмотрении пучка лучей, выходящих из призмы 2 в зрительную трубу, верхняя часть поля зрения будет освещена, а нижняя останется темной. Получаемая граница светотени определяется лучом, выходящим из призмы 2 под предельным углом  $\beta$ . Граница светотени с перекрестием, штрихи шкалы 16 и отсчётный штрих призмы 10 оптической системой (16 – шкала, 12 – объектив, 11 – зеркало) проецируются в фокальную плоскость окуляра 9.

Наблюдая в окуляр 9, следует совместить границу светотени с перекрестием сетки 8, разворачивая зеркало 4 и жестко связанную с ним шкалу 16, и снять с этой шкалы отсчет величины показателя преломления.

При работе с рефрактометром особое внимание уделяется поддержанию

чистоты рабочих поверхностей призм. Перед каждым измерением они тщательно промываются изопропиловым спиртом и протираются мягкой ветошью.

Жидкостный термостат U2 позволяет проводить измерения показателя преломления при температурах  $10\div 60$  °С.

### 3.3. Описание реагентов и экспериментальная часть

Новые реагенты ЗАО «Химеко-ГАНГ» получили широкое распространение в промышленности. Так, компании «Роснефть», «Сургутнефтегаз» и «Сибнефть» используют их в следующих случаях. Катионный ПАВ нефтенол ГФ для интенсификации добычи нефти, удаления связанной воды из пласта, гидрофобизации поровой поверхности, а также как компонент буровых растворов при первичном вскрытии продуктивных пластов. Нефтенол К – в качестве компонента технических жидкостей при обработке в составе ПАВ-кислотных композиций призабойных зон нагнетательных и добывающих скважин. Реагенты представляют собой концентрированные водные растворы смеси ПАВ. Несмотря на широкое применение свойства этих реагентов недостаточно изучены.

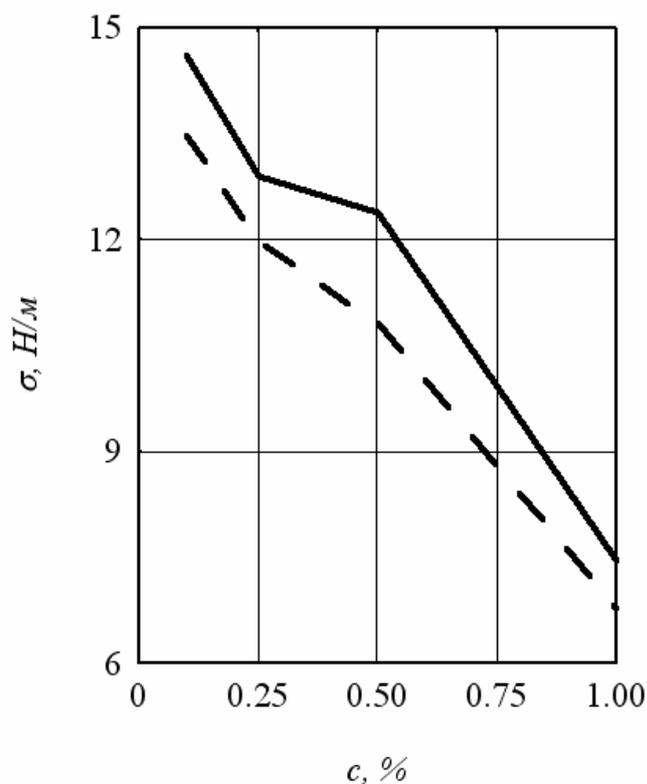
Следует отметить, что представленные образцы, как, впрочем, и многие другие технические жидкости, являются смесями веществ (в данном случае ПАВ), поэтому теоретически предсказать их свойства не представляется возможным. Известно, что при адсорбции двух или нескольких ПАВ наблюдается взаимное вытеснение [2], вследствие чего вещества в смеси адсорбируются хуже, чем в однокомпонентных растворах. Но это лишь качественные оценки, не имеющие количественного выражения. Поэтому все дальнейшие выводы относительно поведения исследованных реагентов делаются по аналогии с чистыми ПАВ, в частности, додецилсульфатом натрия.

Для определения критических концентраций решили найти температурные и концентрационные зависимости межфазного натяжения и показателя преломления растворов. Определение межфазного натяжения позволяет оценить поверхностную активность реагентов, оптические же методы весьма чувствительны к фазовым превращениям в растворах.

Были выбраны метод счёта капель при определении межфазного натяжения и рефрактометрический метод при определении показателя преломления, отличающиеся доступностью (в экспериментах использовано стандартное лабораторное оборудование) и простотой измерений.

Метод определения межфазного натяжения на границе раствора ПАВ с керосином был выбран, как более близко отражающий реальные процессы в пласте. Керосин в опытах выступает в качестве модели пластовой нефти. Для определения коэффициента межфазного натяжения  $\sigma$  были приготовлены растворы реагентов с объёмными концентрациями до растворения 0,1, 0,25, 0,5 и 1%. Каждый из растворов тестировался при различных температурах от 20 до 55<sup>0</sup>С, при этом жидкости, используемые для определения межфазного натяжения, предварительно выдерживались при температуре опыта. Измерения проводились трижды, за итоговые значения принимались средние значения из опытов.

По результатам измерений построены температурные и концентрационные зависимости межфазного натяжения. Для обоих реагентов отмечено свойство значительно снижать межфазное натяжение на границе с керосином с ростом концентрации и температуры.



*Рис. 6.* Зависимость межфазного натяжения растворов нефтенола-ГФ  $\sigma$  от концентрации реагента  $c$  при температурах 30<sup>0</sup>С (сплошная кривая) и 50<sup>0</sup>С (штриховая кривая).

На рисунке 6 представлены зависимости межфазного натяжения растворов нефтенола ГФ  $\sigma$  от концентрации реагентов в растворе  $c$ . С ростом концентрации и температуры величина коэффициента межфазного натяжения снижается. На кривых видны ступенеобразные изломы в области концентраций 0,25÷0,5 %, сглаживающиеся с ростом температуры. Стабилизация межфазного натяжения на

ступени кривой указывает на то, что на границе раствора с керосином при данных концентрациях адсорбируется меньше молекул реагента. Значит, в растворе наступило определённое насыщение и идёт процесс агрегирования молекул ПАВ, вероятно, мицеллообразование.

По результатам измерений межфазного натяжения построена контурная диаграмма изолиний поверхностного натяжения в координатах «концентрация – температура».

Для измерения показателя преломления растворов ПАВ  $n$  были взяты растворы тех же концентраций. Температурные условия опытов продублированы. Построенные кривые зависимостей показателя преломления растворов от температуры и концентрации не обнаружили каких-либо особенностей, но, совершив переход от показателя преломления к аддитивной величине рефракции  $R$  [12], можно использовать теорию растворов для анализа рефрактометрических данных. Такой переход расширяет возможности анализа. По рефракции можно определить, отличаются ли свойства растворов реагентов от аддитивности.

Рефракцию идеальных растворов можем определить, используя соотношение Лорентц-Лоренца [3], по формуле:

$$R = \left( \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \cdot \varphi_1 + \left( \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \right) \cdot \varphi_2, \quad (9)$$

где  $n_i$  – показатель преломления компонента раствора,  $\varphi_i$  – объёмная доля компонента.

Для подсчёта рефракции растворов ПАВ, как идеальных, проведены измерения показателя преломления чистых (в товарном виде) нефтенола ГФ, нефтенола К и дистиллированной воды. Под экспериментальные зависимости показателя преломления с помощью программы Easy Plot были подобраны кубические уравнения с корреляционным коэффициентом, близким к единице. Дальнейшие манипуляции с кубическими уравнениями позволили построить кривые рефракции растворов реагентов, как идеальных. Цель описанных операций состояла в выявлении отличий между экспериментальными и теоретическими значениями рефракции растворов. Сравнение совмещённых на одном графике кривых

подтвердило предположение о существующих отклонениях экспериментальных данных от аддитивности.

Для оценки разности между опытными и теоретическими данными введён параметр «избыток рефракции», определяемый из соотношения:

$$IR = (R_{\text{эксп}} - R)_c. \quad (10)$$

Параметр избытка рефракции удобен для анализа опытных данных и наглядно демонстрирует отклонения в поведении реальных растворов от классической аддитивности Лорентц-Лоренца. На рисунке 7 представлены зависимости избытка рефракции растворов нефтенола ГФ разных концентраций  $IR$  от температуры  $t$ .

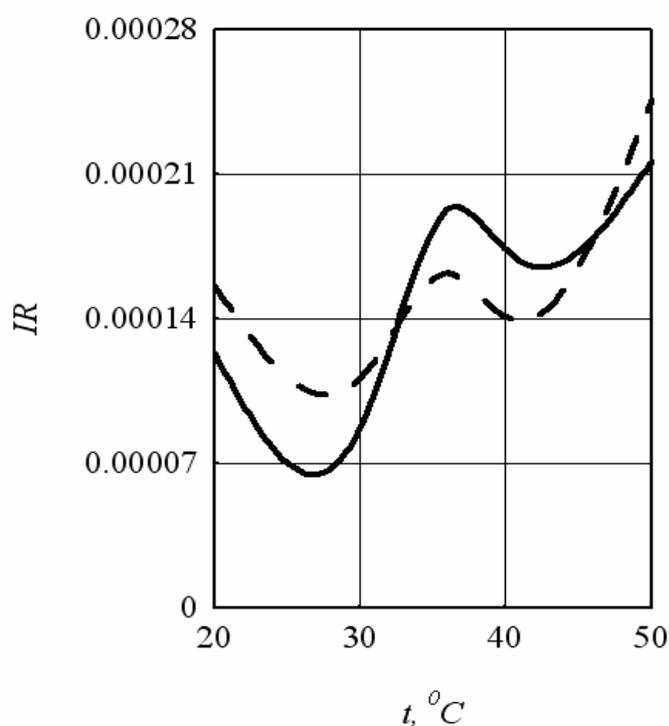


Рис. 7. Зависимость избытка рефракции растворов нефтенола-ГФ  $IR$  от температуры  $t$  при концентрации 0,1% (сплошная кривая) и 0,25% (штриховая кривая).

Избыток рефракции имеет положительный знак, то есть экспериментальные значения рефракции превысили теоретические. Видна тенденция избытка рефракции к увеличению с ростом температуры.

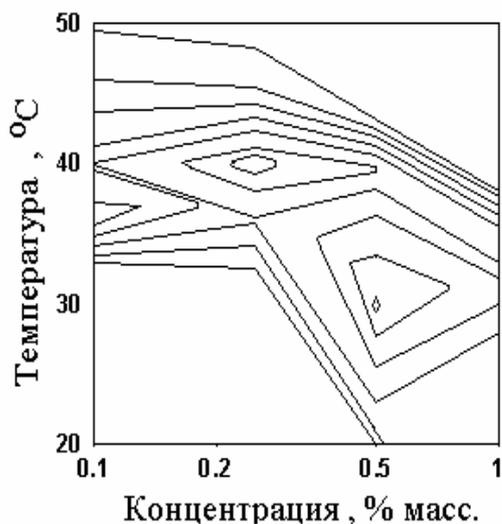
Полученные результаты рефрактометрического анализа можно интерпретировать следующим образом. Исследованиями [3] показано, что положительные отклонения рефракции от аддитивности указывают на комплексообразование в растворах электролитов. Однако превышение может быть связано также с процессами образования растворов, и знак избытка рефракции не может служить надёжным основанием для заключений о диссоциации ассоциатов

или образовании комплексов.

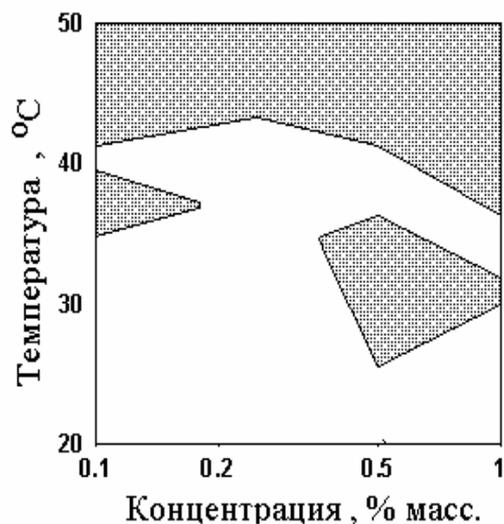
Надёжнее оценить агрегацию в растворах можно по наличию экстремумов производной показателя преломления по температуре. По данным [3], изломы на кривых показателя преломления, а значит, и экстремумы производной показателя преломления свидетельствуют о возникновении новых сосуществующих фаз, а также указывают на фазовые переходы второго рода (не сопровождающиеся образованием границ раздела между фазами).

Для промышленного применения реагентов важно представить любую информацию об их свойствах в удобной и наглядной форме. По результатам измерений показателя преломления построены контурные диаграммы изолиний избытка рефракции в координатах «концентрация – температура» (рисунки 8 и 9). На диаграмме 8 выделены области больших значений рефракции раствора, указывающие на образование агрегатов молекул ПАВ при соответствующих концентрациях и температурах.

*Рис. 8.* Контурная диаграмма избытка рефракции растворов нефтенла ГФ.



*Рис.9.* Области образования агрегатов для растворов нефтенла ГФ.

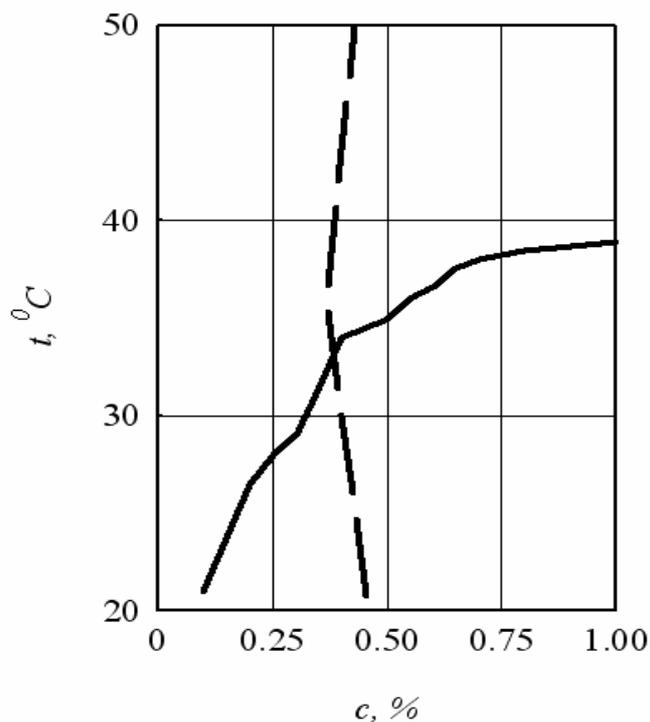


Таким образом, предположения об агрегировании молекул ПАВ в исследованных растворах по результатам измерения поверхностного натяжения подтвердились и рефрактометрическими опытами. Обнаруженные в результате дальнейших преобразований данных экстремумы производной показателя

преломления растворов указывают на изменения, происходящие в структуре агрегатов при температурах 35–40<sup>0</sup>С. Предположительно обнаруженные экстремумы соответствуют особым температурным точкам, при которых меняется растворимость ПАВ. Такие температуры (точки) называют температурами Крафта. Температура Крафта – это та минимальная температура, при которой в водном растворе ПАВ могут формироваться мицеллы.

Значит, зафиксированные в опытах фазовые переходы второго рода можно объяснить следующим образом. При температурах 20 – 35<sup>0</sup>С в растворе находятся мономерные молекулы ПАВ, с увеличением концентрации ухудшается растворимость реагента и образуются беспорядочные агрегаты мономеров или конгломераты недиссоциированных молекул. По достижении температур 35 – 40<sup>0</sup>С в растворе формируются мицеллы, обладающие большей растворимостью, нежели мономерные ПАВ. Поверхностная активность раствора растёт. В дальнейшем с увеличением температуры улучшается растворимость ПАВ (исследованные реагенты представляют собой смеси ионогенных ПАВ, растворимость которых увеличивается с ростом температуры, что не всегда справедливо для неионогенных ПАВ), ещё более увеличивается поверхностная активность.

Построением фазовой диаграммы состояния молекул ПАВ в водном растворе (рисунок 10) можно обобщить данные экспериментов. Горизонтальная кривая на фазовой диаграмме – кривая растворимости – показывает нижнюю температурную границу образования мицелл. В ряде источников [13] её также называют кривой Крафта. Вертикальная штриховая кривая – кривая ККМ – отражает концентрационную границу образования мицелл. Кривая ККМ (критических концентраций мицеллообразования) построена по данным опытов по измерению межфазного натяжения. Таким образом, кривые делят фазовую диаграмму на четыре области. Наибольший интерес для данного исследования представляют области, расположенные справа от кривой ККМ.



*Рис. 10.* Фазовая диаграмма состояния молекул ПАВ в водном растворе: кривые растворимости (сплошная кривая) и ККМ (штриховая кривая).

Поскольку на практике стараются достичь минимальных значений коэффициента межфазного натяжения, концентрацию реагента в растворе поддерживают на достаточно высоком уровне, то есть выше ККМ. Следовательно, молекулы ПАВ в растворах находятся в агрегированном состоянии.

Технические растворы для обработок призабойных зон скважин проникают в пористую среду нефтенасыщенного пласта. Поры и каналы породы-коллектора имеют довольно малые размеры, порой сопоставимые с размерами частиц коллоидов. Поэтому важно оценить, какой тип агрегатов молекул ПАВ присутствует при данных условиях в растворе.

Правая верхняя область диаграммы отражает условия, при которых в растворе находятся мицеллы и диссоциировавшие мономеры. При адсорбции ПАВ поверхностью скелета породы мицеллы, распадаясь, поддерживают необходимую поверхностную активность раствора. Обладая хорошей растворимостью, мицеллы находятся в растворе и не влияют на фильтрационные свойства продуктивного пласта (не считая возможное изменение характера смачиваемости). Чего нельзя сказать, если в растворе присутствуют агрегаты из недиссоциировавших молекул ПАВ. В процессе фильтрации такие агрегаты могут слипаться и достигать коллоидных размеров [2], откладываться на скелете породы и значительно снижать проницаемость каналов. Условия образования подобных агрегатов соответствуют

правой нижней области фазовой диаграммы.

По результатам приведённых экспериментов, установлены условия эффективного применения растворов нефтенола ГФ и нефтенола К. Исследованные реагенты применимы только в условиях повышенных температур. Это ограничение лимитирует географию применения реагентов. В частности, пластовые температуры месторождений Татарстана и Башкирии не превышают  $25 - 27^{\circ}\text{C}$ . Растворы ПАВ малых концентраций (до 0,5% об.) в таких условиях применять можно, но в силу разбавления резко снизится эффективность их действия. Обработывая призабойную зону пласта более концентрированными растворами, можно загрязнить её, ухудшить фильтрационные свойства. Рационально использование нефтенолов при температурах не менее  $35^{\circ}\text{C}$ , то есть выше зафиксированной для этих ПАВ температуры Крафта. Такие условия соответствуют пластам нефтяных месторождений Западной Сибири, имеющих средние температуры  $70 - 80^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, приведённые результаты можно напрямую использовать на практике для эффективного применения нефтенола ГФ и нефтенола К.

## Выводы

В работе описаны основные физико-химические явления, происходящие при вскрытии и обработках пласта. Отмечена высокая роль межфазной поверхности раздела «вода – нефть» в процессах вытеснения нефти в пористых средах.

Перечислены основные требования к водорастворимым поверхностно-активным веществам, применяемым для вскрытия продуктивного пласта и обработок призабойных зон скважин. Особое внимание уделено причинам отрицательного воздействия растворов ПАВ на проницаемость прискважинной части продуктивного пласта при вскрытии и обработках.

Проведённый комплексный физико-химический анализ реагентов-гидрофибизаторов призабойной зоны нефтяных пластов нефтенала ГФ и нефтенала К дал возможность определить температурные и концентрационные границы применимости реагентов при условии минимизации отрицательного воздействия их водных растворов на коллекторские свойства пористой среды. Полученные по результатам экспериментов рекомендации позволяют уже по одному параметру – температуре пласта – определить залежи, в которых применение реагентов может дать отрицательный эффект.

Использованные в работе способы измерения межфазного натяжения и показателя преломления поверхностно-активных веществ в условиях термостатирования отличаются относительной простотой и доступностью. Они могут быть использованы и в промысловых лабораториях для получения оперативной информации о свойствах скважинных растворов.

## Список использованной литературы

1. Амиян В.А. Повышение производительности скважин. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 304 с.
2. Бабалян Г.А., Кравченко И.И., Мархасин И.Л., Рудаков Г.В. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 284 с.
3. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1974. – 400 с.
4. Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов. – М.: Недра, 1972. – 392 с.
5. Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности». – М.: ООО «Интерконтакт Наука», 2002. – 278 с.
6. Овнатанов Г.Т. Вскрытие и обработка пласта. – М.: Недра, 1970. – 312 с.
7. Палий В.О., Горбунов А.Т., Гуменюк В.А., Матвеев К.Л. Применение гидрофобизирующих веществ для обработок призабойных зон скважин// Нефтяное хозяйство, 1993, № 10, с. 64–65.
8. Поверхностно-активные вещества: Справочник/ Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др.; под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
9. Подгорнов В.М., Ведищев И.А. Практикум по заканчиванию скважин. – М.: Недра, 1985. – 256 с.
10. Подготовка и закачка технологических жидкостей в нефтяной пласт: Справочное пособие/ М.Ш. Залятов, Г.З. Ибрагимов, Н.Г. Ибрагимов и др. – М.: Недра, 1993, - 192 с.
11. Соловьёв Е.М. Заканчивание скважин. – М.: Недра, 1979. – 303 с.
12. J.A. Padrón, R. Carrasco, R.F. Pellón, – J. Pharm. Pharmaceut. Sci., 2002, v. 5 (3), p. 258–259.
13. L.L. Scharmm, Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, Cambridge, 2000.