РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ГАЗА им. И.М. ГУБКИНА

На правах рукописи

НОВИКОВ Михаил Александрович

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

553600 – Нефтегазовое дело

553609 – Физика пластовых флюидов

Диссертация на соискание учёной степени
магистра техники и технологии

Зав. кафедрой,
д.т.н., профессор Мищенко И.Т.

Научный руководитель
д.ф.-м.н., профессор Евдокимов И.Н.

Магистрант Новиков М.А.

Москва – 2007

Работа выполнена на кафедре физики Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина.

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, профессор И.Н.Евдокимов
Рецензенты	Зав. лабораторией моделирования пластовых процессов ИПХ при РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, к.т.н. с.н.с В.Б.Губанов
	Доцент кафедры физической и коллоидной химии, к.х.н. Д.Ю.Митюк

Защита диссертации состоится «08» июня 2007 г. в ауд. 220 в 10.00 часов на заседании аттестационной комиссии кафедры разработки и эксплуатации нефтяных месторождений по защите диссертаций на соискание учёной степени магистра техники и технологии при Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 65.

С диссертацией можно ознакомиться на кафедре разработки и эксплуатации нефтяных месторождений РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Электронная версия диссертации доступна на сайте Интернет eee.gubkin.ru.

Реферат

Диссертация 85 с., 2 гл., 10 рис., 6 табл., 23 источников.
ЭМУЛЬСИИ, МИКРОВОЛНОВАЯ ОБРАБОТКА,РАЗРУШЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛЬНОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ, ПАВ, СТРУКТУРА ЭМУЛЬСИИ.

Объектом исследования являются сырая нефть, дистиллированная вода.

Цель работы - изучение структуры эмульсии и выявление специфических особенностей для практического использования при разрушении эмульсии.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования эмульсий с разными концентрациями воды в нефти.

В результате исследований была установлена концентрация воды в эмульсии при которой происходит резкое изменение структуры. Это изменение структуры приводит к резким изменениям термических свойств эмульсии. В эмульсиях с концентрациями воды близкими к 20% и к 60% наблюдаются максимальные значения скорости нагрева и эффективности деэмульсации. А концентрация воды в эмульсии близкое к 40% является самой энергозатратной. Непосредственный практический вывод состоит в том, что поддержание доли воды вблизи значений 20% и 60% может обеспечить минимизацию энергетических затрат и ускорение процессов микроволновой деэмульсации.

Аннотация

Проведён литературный анализ сведений об основных причинах образования водонефтяных эмульсий и описаны свойства нефтяных эмульсий. Приведена классификация эмульсий и основные понятия об устойчивости эмульсий. Описаны области применения водонефтяных эмульсий в нефтедобыче. Рассмотрены основные способы воздействия, применяемые при разрушении водонефтяных эмульсий, описанные в литературе, в частности применение СВЧ-нагрева. Рассмотрено применение СВЧ-нагрева в различных областях науки и техники.

Проведены экспериментальные исследования по изучению внутренней структуры водонефтяных эмульсий. Изложены методика проведения измерений, правила работы с оборудованием для проведения эксперимента. По результатам эксперимента построены зависимости, характеризующие изменение внутренней структуры водонефтяных эмульсий. Эти зависимости находят своё подтверждение по визуальным микрофотографиям водонефтяных эмульсий. Термические свойства и структурные особенности производственных эмульсий изучали с помощью микроволнового воздействия. Обнаружены критические концентрации воды в эмульсии, при которых происходят резкие структурные изменения. Исследованы и построены зависимости скорости нагрева эмульсии и эффективности деэмульсации от массовой доли воды в эмульсии. На основе обсуждения экспериментальных данных сформулированы рекомендации для производственного использования.

На практике, разрушение эмульсий желательно проводить, обеспечивая содержание воды в нефти близкое к 15% -20% или к 60% - 65%. Эмульсии с этими концентрациями воды характеризуются минимальными энергетическими затратами при разрушении и наиболее высокими эффективностями деэмульсации.

Оглавление

стр.

ВВЕДЕНИЕ 7-8

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9-64

1. Причины образования и свойства нефтяных эмульсий. 9-11

2. Классификация нефтяных эмульсий. 12-13

3.Устойчивость эмульсии. 14-23

3.1. Теория двойного электрического слоя 17-18

3.2. Сольватная теория 19

3.3. Эффект Гиббса – Марангони и теория расклинивающего давления Б.В.Дерягина 20-21

3.4. Теория структурно – механического барьера 22-23

4. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче 24-44

4.1. Обратные эмульсии – буровой раствор 24-27

4.2. Обратная эмульсия – технологическая жидкость для освоения скважин 28-33

4.3. Обратная эмульсия – технологическая жидкость для глушения скважин 34-38

4.4. Обратная эмульсия жидкость для гидроразрыва пластов . . 39-41

4.5. Ограничение водопритоков обратными эмульсиями 41-44

5. Способы разрушение водонефтяных эмульсий 45-50

6. Применение СВЧ-нагрева в различных областях науки и техники 51-64

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ 65-82

ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

1. Использованные образцы, оборудование и принципы измерений 65-68

2. Визуальные исследования структуры водонефтяной эмульсии 69-70

3. Математический анализ параметров структуры водонефтяной эмульсии 71-75

МИКРОВОЛНОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

4. Использованные образцы, оборудование и принципы измерений 76-77

5. Анализ приведённых зависимостей построенных по результатам эксперимента 78-82

ВЫВОДЫ 83

Список использованной литературы 84-85

Введение

Подготовка нефти на промыслах занимает промежуточное положение среди основных процессов, связанных с добычей, сбором и транспортированием товарной нефти потребителю: нефтеперерабатывающим заводам или на экспорт. От того, как подготовлена нефть в районах её добычи, зависят эффективность и надёжность работы магистрального трубопроводного транспорта. Перекачка вместе с нефтью даже 1-2% балласта (в виде эмульгированных глобул воды и частиц механических примесей) способствует более интенсивному коррозионному износу насосного оборудования [1], снижает пропускную способность трубопроводов и повышает опасность их порывов. Повышенное содержание воды в нефти, поступающих на переработку, ухудшает качество получаемых из неё продуктов, создаёт проблемы (на НПЗ) борьбы с коррозией, закупоркой теплообменной и нефтеперегонной аппаратуры.

При добыче и переработке нефть дважды смешивается с водой, образуя эмульсии: при выходе с большой скоростью из скважины вместе с сопутствующей ей пластовой водой и в процессе обессоливания, т.е. промывки пресной водой для удаления хлористых солей. В результате эффективного разрушения образующихся в производственных процессах нефтяных эмульсий улучшаются свойства нефти и нефтепродуктов, и увеличивается срок службы нефтеперерабатывающих установок.

Известно, что количество добываемой эмульсионной нефти увеличивается в зависимости от продолжительности эксплуатации месторождения.

Обводнение продуктивных пластов нефтяных месторождений вносит значительные осложнения в технологию механизированной добычи, сбора и подготовки товарной нефти. Эти осложнения связаны с образованием в стволе скважин водонефтяных эмульсий обратного типа, обладающих высокими значениями вязкости и стойкости к разрушению. Образование стойких эмульсий снижает межремонтный период работы скважин из-за обрывов штанг

в установках СШН, пробоев электрической части УЭЦН вследствие перегрузок ПЭД. В целом МРП скважин может снизиться в 2 и более раза. Наряду с этим снижается суточная производительность установок из-за неполного заполнения СШН и больших растягивающих нагрузок на штаны, а также повышенных гидравлических сопротивлений в рабочих органах УЭЦН. В гидропоршневых насосных агрегатах формирование стойких эмульсий является причиной повышения давления нагнетания рабочей жидкости в скважинах и усиленного износа трущихся пар забойных насосов из-за снижения качества подготовки рабочей жидкости, вызванного ухудшением процесса отделения механических примесей в высоковязкой эмульгированной среде. Рост давления нагнетания жидкости в системах сбора нефти и газа влечёт за собой порывы коллекторов. Затрудняются сепарация газа и предварительный сброс воды на УПС. Однако наибольший рост энерго- и металлоёмкости в связи с необходимостью разрушения стойких эмульсий имеет место в системах подготовки нефти [2]. Повышенный расход тепла, электроэнергии и реагентов деэмульгаторов, наибольший удельный вес в стоимости деэмульсационных установок в совокупности с отмеченными выше осложнениями являются причиной больших издержек производства и существенного увеличения себестоимости нефти.

Совместный подъём пластовых жидкостей в скважинах происходит с одновременным их смешением и диспергированием в насосном оборудовании. Интенсивное перемешивание пластовых жидкостей в рабочих органах насосных установок и последующая адсорбция природных стабилизаторов на межфазной поверхности в подъемнике приводит к тому, что на устье обводненных скважин имеют место агрегативно устойчивые высокодисперсные эмульсии обратного типа. Эмульсии прямого типа обладают уже низкими значениями устойчивости и вязкости системы.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Причины образования и свойства нефтяных эмульсий

Поскольку водонефтяная эмульсия представляет собой неустойчивую систему, тяготеющую к образованию минимальной поверхности раздела фаз, вполне естественно ожидать наличие у нее склонности к расслоению. Однако в реальных условиях эксплуатации нефтедобывающего оборудования во многих случаях образуются эмульсии, обладающие высокой устойчивостью. Это в значительной степени определяет выбор технологии их дальнейшей обработки, а также глубину отделения водной фазы от нефти. Агрегативную устойчивость эмульсий измеряют временем их существования до полного разделения образующих эмульсию жидкостей. В случае эмульсий, полученных из разных нефтей, их устойчивость может составлять от нескольких секунд до года и более. К причинам, обуславливающим агрегативную устойчивость нефтяных эмульсий, относят [3,4]:

- образование структурно-механического слоя эмульгаторов на межфазной границе глобул;
- образование двойного электрического слоя на поверхности раздела в присутствии ионизированных электролитов;
- термодинамические процессы, протекающие на поверхности глобул дисперсной фазы;
- расклинивающее давление, возникающее при сближении глобул дисперсной фазы, покрытых адсорбционно-сольватными слоями.

Кроме того, устойчивость нефтяных эмульсий зависит от величины глобул воды (ее дисперсности), плотности и вязкости нефти, содержания в ней легких фракций углеводородов, эмульгаторов и стабилизаторов эмульсии, а также от состава и свойств эмульгированной воды [4,5].

К естественным стабилизаторам эмульсий [6] относят содержащиеся в нефти асфальтены, смолы, нафтены и парафины, являющиеся природными ПАВ. Кроме того, к ним относят мельчайшие твердые частицы веществ (глина,

кварц, соли и т. д.), находящихся в продукции скважин во взвешенном состоянии [5].

В зависимости от концентрации дисперсной фазы в эмульсиях их подразделяют на разбавленные или слабо концентрированные (дисперсной фазы менее 20 %), концентрированные (до 74 %) и высококонцентрированные (свыше 74 %). Разбавленные эмульсии с мелкодисперсной структурой обладают высокой стойкостью к разрушению.

В промысловых эмульсиях размер капель дисперсной водной фазы обычно составляет от 0,1 до 250 мкм. Капли более крупного размера могут существовать только в потоке вследствие быстрой седиментации в статических условиях.

Устойчивость большинства нефтяных эмульсий типа "вода в нефти" со временем возрастает. В процессе старения эмульсии на глобулах воды увеличивается слой эмульгатора и, соответственно, повышается его механическая прочность. При столкновении таких глобул не происходит их коалесценции из-за наличия прочной гидрофобной пленки. Для слияния глобул воды необходимо эту пленку разрушить и заменить ее гидрофильным слоем какого-либо ПАВ. Старение эмульсий интенсивно протекает только в начальный период после их образования, а затем заметно замедляется. Особенности старения обратной эмульсии зависят от состава и свойств нефти, пластовой воды, условий образования эмульсии (температура, интенсивность перемешивания фаз). Известно, что пластовая минерализованная вода образует с нефтью более устойчивые и быстро стареющие эмульсии, чем пресная вода.

К основным характеристикам нефтяных эмульсий относят степень разрушения за определенный период времени, эффективную (в ряде случаев структурную) вязкость, средний поверхностно-объемный диаметр эмульгированных капель водной фазы. В совокупности эти параметры отражают интенсивность эмульгирования нефти, ее физико-химические свойства и адсорбцию эмульгатора.

Об интенсивности разрушения эмульсии можно судить по разности между плотностями воды и нефти $\Delta\rho$, а также отношению суммарного

содержания асфальтенов (*a*) и смол (*c*) к содержанию парафинов (*n*) в нефти *(a+c)/n*. Последний показатель предопределяет способ деэмульгирования нефтяных эмульсий. Показатель Δρ соответствует движущей силе гравитационного отстаивания. Оба показателя являются качественными характеристиками эмульсий и позволяют разделять их на группы.

В зависимости от соотношения плотностей воды и нефти эмульсии классифицируют на трудно расслаиваемые (Δρ= 0,200-0,250 г/см^3), расслаиваемые (Δρ= 0,250-0,300 г/см^3) и легко расслаиваемые (Δρ= 0,300-0,350 г/см^3).

По показателю (a+c)/n нефти подразделяют на смешанные ((a+c)/n = 0,951-1,400), смолистые ((a+c)/n = 2,759-3,888) и высокосмолистые ((a+c)/n = 4,774-7,789).

2. Классификация нефтяных эмульсий

В нефтяной промышленности все технологические процессы добычи, сбора, подготовки нефти, газа и воды связаны с необходимостью исследования свойств образующихся нефтяных эмульсий. Все нефтяные эмульсии делятся на три группы:

1 группа – эмульсии обратного типа (вода в нефти), в ней содержание дисперсной фазы (воды) в дисперсной среде (нефти) может колебаться от следов до 90-95%. Такой тип нефтяных эмульсий охватывает диапазон разбавленных и высококонцентрированных эмульсионных систем, где в большей степени проявляются различия в факторах их стабилизации. Свойства нефтяных эмульсий этой группы во многом влияют на технологические процессы добычи нефти, внутрипромысловый сбор, сепарацию (отделение газа) и выбор техники и технологии деэмульсации нефти.

2 группа – это эмульсии прямого типа (нефть в воде). Образуются они в процессах разрушения обратных эмульсий, т.е. при деэмульсации нефти. Однако на обводнённых нефтяных месторождениях с низкой минерализацией пластовых вод и нефтей, содержащих повышенное количество нафтеновых кислот, могут образовываться стойкие эмульсии прямого типа при добыче и сборе продукции скважин. Стойкие эмульсии прямого типа могут образовываться в процессе паротеплового воздействия на пласт.

3 группа – это «множественная» эмульсия. Как показали исследования, она характеризуется повышенным содержанием различных механических примесей. Трудно разрушаясь с помощью известных методов, такие эмульсии накапливаются на границе раздела фаз в аппаратах подготовки нефти и воды и являются причиной срыва технологического режима. На практике в этих случаях периодически защищают аппараты и удаляют накопившийся промежуточный слой такой эмульсии в амбар или нефтеловушку. «Множественную» (ловушечную) эмульсию утилизируют, обрабатывая ее при жестких технологических режимах, или сжигают. Следует подчеркнуть, что с повышением обводненности нефтяных месторождений и широким

применением новых интенсивных методов воздействия на продуктивный пласт для увеличения его конечной нефтеотдачи (закачка пара, кислот, щелочей, мицеллярных растворов и т.д.) не исключена возможность появления в продукции скважин повышенного количества различных механических примесей, что, в свою очередь, может быть причиной формирования на установках подготовки нефти определённого объёма стойких «ловушечных» нефтяных эмульсий.

3.Устойчивость эмульсии

При диспергировании двух несмешивающихся жидкостей образуются одновременно эмульсии прямого и обратного типа [3,7]. При этом следует различать и измерять два периода «жизни» капель: τ_{12} - время «жизни» капель масла в воде и τ_{21} - время «жизни» капель воды в масле. Отношение $\beta = \frac{\tau_{12}}{\tau_{21}}$ является мерой способности системы к обращению фаз: при β>1 система из двух нерастворимых жидкостей при их диспергировании предрасположена к образованию эмульсии прямого типа (М/В), а при β<1, наоборот, к образованию эмульсии типа В/М (β=0 на практике встречаются крайне редко). Чаще всего соотношение объёмов смешиваемых фаз резко колеблется. При диспергировании системы изменение соотношения объёмов фаз вызывает изменение концентрации эмульсии того или иного типа, склонность к коалесценции которых, как показали исследования, возрастает с повышением концентрации дисперсной фазы. Отсюда следует, что способность системы к образованию эмульсии типа М/В возрастает с повышением величины γ: $\gamma = \frac{\tau_{12}}{\tau_{21}} \cdot \frac{\upsilon_2}{\upsilon_1}$, где υ_1 и υ_2 – соответственно объёмы водной и масляной фаз.

С уменьшением γ преимущественно образуется эмульсия типа М/В. Только в тех редких случаях, когда в системах τ_{12} и τ_{21} не слишком отличаются друг от друга, тип образующейся эмульсии может определяться соотношением фаз, а при равных объёмах дисперсионной средой может стать жидкость, которая лучше смазывает стенки сосуда или поверхность мешалки.

После завершения процесса диспергирования полученная эмульсия из-за избыточной свободной энергии, связанной с большой межфазной поверхностью, стремится к коалесценции, т.е. к сокращению этой поверхности. Поэтому все эмульсии как прямого, так и обратного типа – системы термодинамически неустойчивые, стремятся к расслоению.

При оценке стойкости нефтяных эмульсий следует различать два понятия: кинетическую и агрегативную устойчивость.

Кинетическая (или седиментационная) устойчивость – это способность системы противостоять оседанию или всплытию частиц дисперсной фазы под действием стоксовых сил. Для разбавленных систем (эмульсий), когда содержание дисперсной фазы менее 3%, кинетическая устойчивость эмульсий может быть представлена выражением $K_y = \frac{1}{\bar{\upsilon}} = \frac{9 \cdot \eta}{2 \cdot (\rho_B - \rho_H) \cdot r^2 \cdot g}$, где $\bar{\upsilon}$ - скорость оседания или всплытия частиц дисперсной фазы с радиусом r; η - вязкость дисперсионной среды; g – ускорение свободного падения. Отсюда следует, что кинетическая устойчивость разбавленных водонефтяных эмульсий прямо пропорциональна вязкостным характеристикам нефти и обратно пропорциональна разности плотностей нефти, эмульгированных глобул воды и квадрату радиуса этих глобул. Различия в кинетической устойчивости нефтяных эмульсий, связанных с разностью плотностей нефти и воды и вязкостью нефти, практически полностью нивелируется с увеличением размеров глобул воды свыше 50 мкм.

Агрегативная устойчивость эмульсий – это способность глобул дисперсной фазы при их столкновении друг с другом или границей раздела фаз сохранять свой первоначальный размер. В этой связи следует различать два процесса: коалесценцию и флокуляцию.

Коалесценция – процесс слияния (укрупнения) глобул при столкновении друг с другом или границей раздела фаз.

Флокуляция – слипание глобул при столкновении с образованием сгустков (агрегатов) из двух и более глобул. По физической сущности процесс флокуляции больше соответствует снижению кинетической, чем агрегативной, устойчивости эмульсий.

Время существования эмульсионного слоя определяют по уравнению $\tau = \frac{H}{\bar{\upsilon}}$, где H – высота слоя, $\bar{\upsilon}$ - средняя скорость самопроизвольного расслоения.

Поскольку большинство нефтяных эмульсий обладает чрезвычайно высокой агрегативной устойчивостью (время τ иногда равно годам), величину

ее целесообразно оценивать по формуле $A_y = \frac{W_0 - W}{W_0} \cdot 100$, где W_0 – общее содержание дисперсной фазы в анализируемой эмульсии; W – количество дисперсной фазы, расслоившейся в процессе центрифугирования.

Сущность процесса предварительной подготовки эмульсии к расслоению и заключается в максимальном снижении ее агрегативной и кинетической устойчивости.

Механизм образования агрегативно-устойчивых нефтяных эмульсий и прямого, и обратного типа так же, как и общие вопросы стабилизации и разрушения дисперсных систем, в настоящее время нельзя считать окончательно выясненными. Существует ряд общих теорий, объясняющих возникновение агрегативной устойчивости эмульсионных систем, которые условно можно разделить на термодинамические (энергетические) и надмолекулярные, связанные с образованием структурно-механического барьера. Причем эти теории едины в том, что для придания агрегативной устойчивости эмульсионной системе, приготовленной их двух чистых, несмешивающихся жидкостей (межфазное натяжение которых много больше нуля), необходимо присутствие третьего стабилизирующего компонента.

3.1. Теория двойного электрического слоя

Эта теория связывает агрегативную устойчивость эмульсионных систем с образованием на поверхности глобул двойного электрического слоя, обуславливающего возникновение энергетического барьера, который препятствует сближению глобул на расстоянии, где действуют интенсивные молекулярные силы притяжения. Такой слой может возникнуть как за счёт избирательной адсорбции одного из ионов электролита, присутствующего в системе, так и в результате взаимодействия веществ дисперсной фазы со средой и ионизации молекул. В настоящее время показано, что в неполярных маслах может происходить ионизация, в результате которой в присутствии электролита на межфазной границе возникает двойной электрический слой, диффузно переходящий в объём дисперсионной среды. Основное различие между двойными электрическими слоями в эмульсиях типа М/В и В/М, по представлениям Бхатнагара (1940 г.), заключается в том, что, если дебаевская толщина двойного электрического слоя в эмульсиях типа М/В 10^{-3} – 10^{-2} мкм, то для эмульсий обратного типа она может достигать величины 10 – 20 мкм.

При сближении двух капель воды радиусом r в масляной фазе энергия отталкивания этих капель имеет величину $E_M \cong \varepsilon_M r \psi_M^2$, где ε_M - диэлектрическая постоянная масла; ψ_M^2 - падение потенциала в масляной фазе.

Поскольку $\varepsilon_M << \varepsilon_B$, то отталкивание капель воды в масле намного меньше, чем отталкивание капель масла в воде, хотя ψ капель воды в масле может иметь довольно большую величину. При сближении двух масляных капель в воде, энергия взаимодействия $E_B \cong \varepsilon_B r \psi_B^2$.

В первом приближении $\frac{\psi_B}{\psi_M} = \sqrt{\frac{n_M \varepsilon_M}{n_B \varepsilon_B}}$, где $n_м$ и $n_в$ – концентрации одновалентных электролитов в масле и воде.

Энергия отталкивания двух капель масла может быть определена по уравнению $E_B \cong \varepsilon_B r \psi_B^2 \cong \varepsilon_M r \psi_M^2 \frac{n_M}{n_B}$, из которого следует, что энергия

отталкивания двух капель воды в масле намного меньше. Чем энергия отталкивания двух капель масла в воде, так как обычно $n_м$ намного меньше $n_в$.

Таким образом, данная теория стабилизации эмульсий не даёт объяснения высокой агрегативной устойчивости концентрированных эмульсий, особенно если дисперсионной средой является водная фаза.

3.2. Сольватная теория

Она объясняет зависимость высокой агрегативной устойчивости от образования на поверхности глобул достаточно мощного сольватного слоя из молекул дисперсионной среды. Эта сольватная оболочка исключает слипание частиц при соударении, как в результате своих упругих свойств, так и вследствие того, что на границе сольватного слоя и свободной среды отсутствует поверхностное напряжение. Согласно новейшим представлениям, сольватизация большинства поверхностей сравнительно невелика и даже сильнополярные функциональные группы взаимодействуют только с небольшим количеством полярных молекул, что характерно для эмульсионных систем М/В и В/М (т.е. сольватные защитные слои вокруг глобул эмульгированной жидкости могут образовываться только в результате достаточно сильного энергетического взаимодействия дисперсионной среды с дисперсионной фазой). Примером таких веществ, поверхность которых способна сольватироваться без растворения при взаимодействии с водой, является стекло, кварц, целлюлоза.

Для эмульсий полярных систем (вода) в неполярных средах (масло) или наоборот, т.е. когда сродство молекул незначительно, объяснить устойчивость эмульсионных систем за счёт образования сольватных оболочек нельзя.

3.3. Эффект Гиббса – Марангони и теория расклинивающего давления Б.В.Дерягина

Энергетические факторы стабилизации в эмульсионной системе отчетливо проявляется при утоньшении пленок дисперсионной среды, происходит локальное понижение величины адсорбции ПАВ

$$-\Delta\Gamma = \Gamma' - \Gamma''$$

и, как следствие, местное повышение значений межфазного натяжения пленок

$$\sigma(\Gamma'') - \sigma(\Gamma') = RT\int(\Gamma' - \Gamma'')\cdot\partial\ln C \approx RT(\Gamma' - \Gamma''),$$

что приводит к появлению в плёнках двухмерных давлений, препятствующих их утоньшению, - эффекту Гиббса - Марангони (1931 г.). Этот фактор стабилизирующий является кинетическим, поскольку с достижением адсорбционного равновесия ПАВ в системе его влияния на процесс стабилизации уменьшается.

Б.В.Дерягиным (1936 г.) для объяснения устойчивости тонких прослоек дисперсионной среды между сближающими каплями дисперсной фазы разработана теория «расклинивающего давления» - энергетического барьера E(h), препятствующего утоньшению пленок жидкости

$$p(h) = -\frac{\partial E(h)}{\partial h}$$

$$E(h) = -\int_0^h p\partial h$$

Появление «расклинивающего давления» с утоньшением пленки – результат образования адсорбционных слоев стабилизатора. Оно связано с повышением толщины сольватной оболочки. При этом природа переходного слоя и сил, которые обуславливают расклинивающее давление, может быть различной, так как стабилизирующий слой может быть ионным или представлен ориентированными адсорбционными слоями ПАВ. Теория «расклинивающего давления» Б.В.Дерягина объединяет общие представления теорий стабилизации дисперсных систем двойными электрическими слоями и сольватной теорией.

Джиллеспи и Райдил (1952 г.) исследуя зависимость элементарных актов коалесценции капель жидкостей от кинетики утоньшения между ними прослойки жидкости, установили, что для эмульсионных систем, образующихся из двух несмешивающихся жидкостей с обычными физическими свойствами, вероятность разрыва пленки дисперсионной среды при сближении капель дисперсной фазы обратно пропорциональна ее толщине и, как правило, наступает при утоньшении пленки до 10^{-5} мкм. Для выражения скорости коалесценции капель было предложено уравнение

$$\lg(N / N_0) = -k(\tau - \tau_0)^{3/2},$$

где N_0 – общее число капель, взятых для изучения; N – число капель, не успевших коалесцировать за время τ. τ_0 – время коалесценции; k – константа, связанная с физическими свойствами системы зависимостью

$$k = f(C_0 A_0)(\frac{6\sigma}{r\eta})^{1/2},$$

где $f(C_0A_0)$ – коэффициент, характеризующий флуктуации в системе; σ – межфазное натяжение; η – вязкость дисперсионной среды; r – радиус капли.

Наблюдая за кинематикой утоньшения нефтяной пленки между двумя сближающимися каплями воды (или водных растворов ПАВ), А.А.Петров и С.А.Блатова установили, что сопротивление выдавливанию с уменьшением толщины прослойки (h) сначала имеет почти постоянное значение 0 – 0,05 Н/м^2, а начиная с толщины около 200 – 250 мкм, резко возрастает, достигая максимального значения 0,2 Н/м^2 при толщине около 100 мкм. При дальнейшем утоньшении пленок сопротивление выдавливанию резко падает (иногда переходит даже в область отрицательных значений), что соответствует процессу разрыва пленки. Интересно отметить, что введение деэмульгатора в систему приводит не только к резкому снижению *p*, но и к разрыву нефтяных пленок при значительно (почти в 2 раза) больших толщинах.

Данные исследования убедительно доказывают наличие на границе раздела фаз нефть – вода мощных надмолекулярных сольватных адсорбционных слоев, т.е. существование структурно – механического барьера.

3.4. Теория структурно - механического барьера

Согласно данной теории, устойчивость эмульсионных систем определяется образованием на поверхности капель дисперсной фазы адсорбционных оболочек с высокой структурной вязкостью. К таким оболочкам относят близкие к насыщению адсорбционные слои ориентированных высокомолекулярных поверхностно - активных веществ, образующих двухмерные кристалло - подобные структуры.

Особенно сильным стабилизирующим действием обладает коллоидные адсорбционные слои, являющиеся своеобразными пленочными студнями - лиогелями, сильно сольватированными дисперсионной средой и диффузно в нее переходящими. К веществам, способным образовывать такие слои, относится большинство высокомолекулярных коллоиднорастворимых веществ: для эмульсии типа масло в воде - белки, щелочные мыла, крахмал; для эмульсии типа вода в масле - асфальтены, смолы, порфирины, высокоплавкие парафины и т.д.

Установлена корреляционная связь между устойчивостью нефтяных эмульсий и их склонностью к образованию прочных вязкоупругих пленок на границе раздела нефть – вода.

Исследованиями Н.Н.Серб-Сербиной, А.М.Смирновой, Б.П.Тонкошурова, В.Г.Беньковского, М.З.Мавлютовой, А.Г.Гобжилы и др. установлено, что состав защитных слоев нефтяных эмульсий весьма различен. Кроме основных стабилизаторов – асфальтенов и смол в них входят: соли нафтеновых кислот и тяжелых металлов; микрокристаллы парафина и твердые частицы минеральных суспензий с поверхностью, модифицированной полярными компонентами нефти; порфирины, и их окислы, содержащие тяжелые металлы и т.д.

Одни и те же твердые частицы могут стабилизировать эмульсию как типа М/В, так и типа В/М в зависимости от того, в какой среде они первоначально присутствовали. В большинстве случаев одна из эмульсий получается устойчивей другой. Это связано с изменениями условий смачивания поверхности частиц. Действительно, если поверхность частицы будет

полностью смачиваться одной из жидких фаз, то они будут находиться в объеме этой фазы и не прилипнут к границе раздела с другой жидкостью, т.е. перестанут быть эмульгаторами. Это свойство твердых стабилизаторов лежит в основе технологии разрушения «ловушечных» эмульсий, когда при добавлении специальных композиций поверхностно-активных веществ удается в значительной степени гидрофилизовать твердые частицы и перевести их из нефтяной фазы в воду.

4. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче

4.1. Обратные эмульсии - буровой раствор

Первые отечественные работы по использованию растворов на углеводородной основе (РУО) [8] начаты в шестидесятых годах. К началу семидесятых годов в этой области появляются два направления: безводные буровые растворы на углеводородной основе и буровые растворы на основе обратных эмульсий. В качестве бурового раствора обратные эмульсии используют, главным образом, для вскрытия продуктивных пластов с целью сохранения их коллекторских свойств, реже при проходке участков ствола скважин, представленных отложениями солей, набухающих глин и других пород, теряющих устойчивость при контакте с водными глинистыми растворами. Использование обратных эмульсий при проходке участков неустойчивых отложений дает возможность получить номинальный диаметр ствола скважины. Кроме этого, обратные эмульсии можно успешно использовать при бурении скважин с высокими забойными температурами и при бурении с отбором керна для оценки водонасыщенности пласта.

В каждом отдельном случае к значениям технологических параметров обратной эмульсии предъявляют конкретные требования. Однако, главное условие при разработке составов эмульсий, используемых в качестве бурового раствора, - высокая степень агрегативной устойчивости, которая обеспечивается эмульгаторами и стабилизаторами. При выборе и разработке таких ПАВ необходимо учитывать не только их стабилизирующие свойства, но и адсорбционную способность к различным материалам. В процессе бурения буровой раствор (эмульсия) контактирует с открытыми стенками ствола скважины, с наружной и внутренней поверхностью бурильных труб, но, главное, он имеет огромную площадь контакта с частицами выбуренной породы. Поэтому наличие высокой адсорбционной способности этих ПАВ служит дестабилизирующим фактором для эмульсии. Эмульгатор адсорбируется на породе и уносится из эмульсии. Свойства такой эмульсии

приходится постоянно контролировать и вводить в ее состав дополнительное количество эмульгаторов. Это приводит к резкому снижению экономических и технологических показателей, а при определенных условиях – к аварийной ситуации. Необходимо отметить, что при снижении агрегативной устойчивости эмульсии, в результате уноса эмульгатора выбуренной породой, возрастает фильтратоотдача по углеводородной среде. Потеря углеводородной среды приводит к чрезмерному росту вязкости. Для ее снижения приходится вводить дополнительные порции углеводородной среды и ПАВ.

Институтами разработано значительное количество составов обратных эмульсий для использования их в качестве бурового раствора. В отечественной практике бурения скважин опытно-промышленное имели составы эмульсий на основе ИБР, а также стабилизированные КО СЖК + ГКЖ=10, украмином, КО СЖК + CaO и высокоокисленный битум, СМАД-1 + CaO (NaOH) + соли железа («эмульжел») и др. Однако из всех ПАВ, разработанных в качестве эмульгаторов обратных эмульсий – буровых растворов, промышленно освоены только эмультан, СМАД-1 и нефтехим-1.

Институтом ТатНИПИнефть впервые в СССР были выполнены промысловые исследования по сравнительной оценке влияния на качество вскрытия пласта традиционных глинистых растворов и обратной эмульсии. Исследования производили на скв. 7335 Восточно-Сулеевской площади. Обратная эмульсия была приготовлена на основе товарной нефти и стабилизирована КО СЖК в сочетании с высокоокислинным битумом. При этом продуктивный пласт вскрывали обратной эмульсией и проводили комплекс гидродинамических исследований, а затем скважину промывали обычным глинистым раствором в течение 90 часов, осваивали и пускали в работу. Из результатов исследований было видно, что коэффициент продуктивности и проницаемости призабойной зоны пласта при вскрытии его с использованием обратной эмульсии в 2,4 и 3 раза соответственно выше, чем после вскрытия на глинистом растворе.

Аналогичные исследования были выполнены сотрудниками института ВНИИБТ. В этом случае использовалась обратная эмульсия на основе

дизельного топлива, стабилизированная сочетанием эмультала и СМАД-1, а вместо глинистого раствора для имитации вскрытия – пластовая вода этого же месторождения. Так, в скважине 9077 Абдрахмановской площади был вскрыт пласт $Д_1$, и она была введена в эксплуатацию фонтанным способом. При этом проницаемость призабойной зоны была близка к естественной и составляла 0,582 мкм^2. После имитации вскрытия пласта с использованием пластовой воды проницаемость ПЗП снизилась до 0,252 мкм^2 т.е. ухудшилась в 2,3 раза, а коэффициент продуктивности уменьшилась в 2,35 раза.

Эти исследования убедительно показали, что обратные эмульсии позволяют получить достаточно высокое качество вскрытия продуктивного пласта и подтвердить результаты лабораторных исследований, выполненных многими отечественными и зарубежными исследователями, об отрицательном влиянии глинистых растворов и водных систем на коллекторские свойства пласта.

Несмотря на накопленный опыт, наличие промышленного освоения эмульгаторов и убедительные результаты исследований, технология первичного вскрытия с использованием обратных эмульсий не нашла широкого применения. Причин много. Главные из них:

- отсутствие показателя оценки качества вскрытия пласта в основных показателях оценки деятельности бурового предприятия;
- отсутствие комплексного решения по сохранению коллекторских свойств пласта на всех этапах эксплуатации скважины (вскрытие пласта, подземный ремонт, капитальный ремонт, гидродинамические исследования и т.д.);
- отсутствие оценки работы предприятия и отдельных цехов по конечному результату - добыче нефти.

До настоящего времени основной показатель оценки работы у буровых бригад - метр проходки, у бригад подземного ремонта скважин - количество ремонтов и т.д. В результате этого - отсутствие общей технологической дисциплины, порождающее курьезные явления. Так например, в 70-х годах, на месторождениях ТатАССР, как отмечалось, около 150 скважин были закончены с использованием обратных эмульсий и все они в первый же день эксплуатации

(при спуске глубинного насоса) заглушены водой, и, следовательно, приведены в такое состояние, какое они имели бы после заканчивания на глинистом растворе.

Поэтому к начале 80-х годов научно-исследовательские и опытно-промышленные работы в области первичного вскрытия продуктивного пласта с использованием обратных эмульсий были необоснованно сокращены. Исследователи начали поиск более простых решений проблемы сохранения и восстановления коллекторских свойств пласта на стадии заканчивания скважин строительством.

4.2. Обратная эмульсия – технологическая жидкость для освоения скважин.

Буровые растворы на водной основе, применяемые для вскрытия продуктивных пластов, как отмечалось, приводят к неизбежному проникновению в приствольную зону пласта водного фильтра и твердых частиц бурового раствора. Зона проникновения фильтрата растворов характеризуется многочисленными поверхностями раздела фаз и развитием в ней гидратационных процессов и капиллярных концевых эффектов, препятствующих продвижению нефти в скважину на стадии вызова притока и последующей эксплуатации. Эффект блокирования усиливается в коллекторах с низкими фильтрационными свойствами.

Физическая сущность концевого капиллярного эффекта заключается в том, что в приствольной части скважин, пробуренных с применением водных систем, образуется водонасыщенная зона. Вода в гидрофобных пористых средах является смачивающей жидкостью, а, так как две несмешивающиеся фазы находятся под разным давлением, которое отличается на величину капиллярного, то одним из основных условий одновременной фильтрации двух несмешивающихся флюидов является равенство давлений в фазах. При малой насыщенностью нефтью прискважинной зоны пласта капиллярное давление очень велико и препятствует ее выходу из пористой среды. Преодолеть капиллярное давление можно только при увеличении насыщенности прискважинной зоны пласта углеводородной фазой до значения, соответствующего капиллярному давлению.

В результате продвижения воды в глубь пласта происходит отмывание поверхности от углеводородов, что вызывает инверсию этой поверхности, обуславливает изменение направления вектора капиллярных сил в приствольной зоне пласта. Вектор капиллярных сил в этом случае имеет направление от стенки скважины в глубину пласта. Эти силы, по мнению Н.И.Рылова, служат основным препятствием при продвижении нефти к забою скважины.

Исследования, проведенные в ТатНИПИнефти, были направлены на изучение возможности снижения капиллярных концевых эффектов путем увеличения насыщенности прискважинной зоны пласта углеводородной фазой и снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Эффект снижения поверхностного натяжения достигается за счет применения углеводородного раствора маслорастворимых ПАВ.

В качестве углеводородной жидкости использовали нефть, битумный дистиллят, а в качестве ПАВ – эмульгаторы обратных эмульсий, в частности, один из наиболее поверхностно-активных эмульгаторов – эмультал.

Лабораторные исследования по изучению изменения проницаемости проводили с использованием естественных кернов на модернизированной установке УИПК-1м, позволяющей прокачивать фильтрат бурового раствора и углеводородный раствор ПАВ в одном направлении, модель нефти – в противоположном.

Методика лабораторных исследований заключалась в следующем:

- определение начальной проницаемости экстрагированного керна по модели нефти
- прокачивание через керн фильтрата бурового раствора до получения установившегося режима
- определение проницаемости керна по модели нефти после воздействия на него фильтрата бурового раствора
- прокачивание через керн углеводородного раствора ПАВ
- определение проницаемости керна по модели нефти после прокачивания раствора ПАВ.

Углеводородный раствор ПАВ прокачивали до получения постоянной проницаемости по модели нефти. В качестве модели нефти использовали смесь керосина и вазелинового масла с вязкостью 3 мПа*с. Углеводородный раствор ПАВ был представлен битумным дистиллятом с содержанием эмультала 2%. Исследования проводили на кернах диаметром 30 мм и длиной 40-50 мм, высверленных из песчаника горизонта $Д_1$ с проницаемостью 0,3-1,7 мкм^2. Через образец керна, насыщенный моделью нефти, прокачивали фильтрат бурового

раствора, минерализованный хлористым кальцием плотностью 1180 кг/м^3, в количестве, равном одному-трем объемам порового пространства керна. После прокачивания одного объема фильтрата проницаемость снизилась до 40-20% от начальной, дальнейшее увеличение объема прокачиваемого фильтрата не приводило к снижению проницаемости. Затем, для восстановления фазовой проницаемости, через керн прокачивали углеводородный раствор ПАВ.

Исследования показали, что прокачивание углеводородного раствора ПАВ через керн в количестве, равном трем-пяти объемам порового пространства позволило восстановить проницаемость до 65-100%. Восстановление фазовой проницаемости керна достигается за счет снижения водонасыщенности образца и капиллярных сил, обуславливающих высокие концевые эффекты. Малорастворимый ПАВ, входящий в состав углеводородного растворителя, позволяет, за счет снижения поверхностного натяжения на разделе фаз, эмульгировать водную фазу и гидрофобизировать поверхность пор в зоне проникновения фильтрата. На основании лабораторных исследований и теоретических предпосылок разработана технологическая схема заканчивания скважин, предусматривающая применение углеводородных растворов ПАВ на стадии ввода скважин из бурения в эксплуатацию.

По разработанной технологии бурение интервала продуктивных пластов и перфорацию колонны осуществляют в среде глинистого раствора с водоотдачей не более 10 см^3 за 30 минут. Для восстановления фильтрационных свойств, после вторичного вскрытия продуктивного пласта, призабойную зону обрабатывали углеводородным раствором ПАВ. В качестве углеводородного ПАВ в промысловых условиях используют слабоконцентрированную обратную эмульсию (СКОЭ) с повышенным содержанием ПАВ.

В промысловой практике эта обратная эмульсия получила название ТЖУ – технологическая жидкость углеводородная. ТЖУ приготовляют централизованно на специальных установках и непосредственно на скважине. Эту операцию на скважине выполняют с помощью цементировочного агрегата и автоцистерн путем перемешивания эмульгатора в углеводородной среде. При этом эмульгатор подают в бункер цементировочного агрегата при непрерывной

циркуляции углеводородной жидкости по замкнутому контуру: автоцистерна – бункер - насос - автоцистерна. Продолжительность перемешивания не менее двух циклов. В процессе приготовления эмульсии воду, как правило, не вводят, так как используемые в промысловой практике углеводородные компоненты имеют в своем составе 3-4% связанной воды в виде обратной эмульсии.

Затем обрабатывают призабойную зону. Для этого в скважину спускают до упорного кольца НКТ, и с помощью цементировочного агрегата заменяют скважинную жидкость на нефть через затрубное пространство при открытой выкидной задвижке до получений чистой нефти на устье скважины. В интервал перфорации закачивают ТЖУ из расчета 0,5 $м^3$ на метр перфорированной толщины пласта, но не менее 5 $м^3$ на скважину, и продавливают ее в пласт. Давление поддерживают не более 10 МПа. При слабой приемистости пласта осуществляют гидроимпульсное воздействие на 5-10 режимах с выдержкой под давлением на каждом режиме до 5 минут. При этом замеряют время падения давления на всех циклах. Анализ результатов промысловых исследований изменения давления при гидроимпульсном воздействии показал, что, начиная с третьего цикла, наблюдается уменьшение темпа снижения давления. Снижение интенсивности падения давления при гидроимпульсном воздействии на пласт свидетельствует о том, что в результате возвратно-поступательного движения эмульсии из «скважины в пласт» и из «пласта в скважину» в процессе обработки пласта в прискважинной зоне происходит насыщение обратной эмульсии водной фазой. При этом часть воды, находящейся в прискважинной зоне, в составе обратной эмульсии выходит в скважину, а часть – проталкивается в глубь пласта. Насыщение обратной эмульсии водой вызывает резкое увеличение вязкости сформировавшейся эмульсии в призабойной зоне, в результате чего увеличивается гидравлическое сопротивление пласта. Однако в процессе вызова притока нефти из пласта происходит разбавление дисперсионной среды сформировавшейся эмульсии в призабойной зоне и снижение ее вязкости, что приводит к снижению гидравлического сопротивления при движении нефти и эмульсии к забою скважины. Этим

обеспечивается восстановления фазовой проницаемости по нефти пристенной зоны коллектора до значения, близкого к естественному.

Обработка пласта ТЖУ при гидроимпульсном режиме воздействия обеспечивает устойчивую гидродинамическую связь скважины с пластом, что, в общем, является, одним из главных условий успешного вызова притока пластового флюида. Однако в соответствии с требованиями нормативных документов, обязательное условие на стадии освоения скважин – получение пластового флюида, характерного для данного объекта. Следует отметить, что при освоении и обработке эксплуатационных скважин продукции пласта, получаемая после очистки скважины от бурового раствора, должна направляться в систему сбора нефти. Однако, из-за отставания работ по обустройству скважин, продукты освоения и отработки ее сбрасывают в земляные амбары, что приводит к дополнительному загрязнению нефтепродуктами территории буровых.

Кроме того, на поздней стадии разработки месторождений скважины бурят с целью уплотнения сеток, бурение ведут в зонах, характеризующихся, как правило, низкими коллекторскими свойствами продуктивных пластов, Вызов притока из таких пластов традиционными методами не эффективен, приводит к большим затратам времени и задалживанию спецтехники. Поэтому для сокращения строительства скважин, в частности, времени освоения, а также с целью повышения продуктивности скважин, предупреждения загрязнения окружающей среды и исключения потерь нефтепродуктов в производственном объединении «Татнефть» скважины, законченные с использованием ТЖУ, на баланс НГДУ передают без вызова притока компрессором. После окончания работ по обустройству НГДУ вызывает приток нефти из пласта непосредственно насосом, откачивая ТЖУ в систему сбора нефти. Несомненный интерес в плане максимального сохранения коллекторских свойств продуктивных пластов имеет и технология их вскрытия с использованием обратных эмульсий. С 1982 г. эту технологию широко внедряют на месторождениях Западной Сибири. Таким образом, технологические процессы, основанные на использовании обратных эмульсии,

на стадии вскрытия продуктивных пластов и освоения скважин, служат важным резервом повышения объемов добычи нефти.

4.3. Обратная эмульсия – технологическая жидкость для глушения скважин

Решение проблемы сохранения коллекторских свойств пластов должно быть комплексным. Если проблема будет решена на стадии заканчивания скважин строительством и не решена на стадии эксплуатации скважин, то в практическом смысле она не будет решена.

После окончания строительством и передачи скважины нефтедобывающему предприятию, скважина начинает свою «жизнь» с операции глушения. Выполняется она с целью проведения спуска в скважину насосного оборудования и НКТ, подземных ремонтов, смены насосного оборудования для изменения режима работы скважины, промывка забоя от загрязнения, ОПЗ и т.п. В результате каждая скважина подвергается глушению не реже одного раза в год. В таких условиях повышение качества ремонтных работ приобретает исключительную важность.

Один из путей повышения качества ремонтных работ в скважинах – это научно обоснованный выбор ЖГ при осуществлении этих работ, что может привести к одновременному восстановлению проницаемости нефтяного пласта, повышению продуктивности скважин и дополнительному отбору нефти из них.

Работы по исключению вредного блокирующего влияния на пласт технологических жидкостей глушения скважин у нас в стране и за рубежом ведут в двух направлениях:

- создание технических средств, обеспечивающих проведение подземных ремонтов без предварительного глушения скважины;
- разработка составов технологических жидкостей и процессов, не оказывающих отрицательного влияния на коллекторские свойства пласта.

До настоящего времени у нас в стране нет на вооружении надежных технических средств для выполнения подземных ремонтов без глушения скважины. Объясняется это тем, что такие устройства должны обеспечивать многократную надежную герметизацию скважины на время ремонтов при свободном доступе к зоне продуктивного пласта в процессе эксплуатации скважины. Этот доступ необходим для выполнения различных обработок

пласта, очистки забоя скважины, спуска глубинных измерительных приборов и геофизических снарядов. Конструктивные разработки и опытные образцы таких устройств, создаваемые в нашей стране, предлагают установку их в стволе скважины. Это невыгодно отличает конструкцию таких устройств от зарубежных образцов, которые в основном устанавливают на устье скважины. Вместе с тем даже в США такие устройства внедряют довольно медленно, а объем их применения не превышает 400 в год.

Поэтому второе направление на современном этапе является наиболее перспективным. Кроме этого необходимо отметить, что какие бы совершенные технические средства не были созданы, потребность в технологических жидкостях, способствующих сохранению и восстановлению коллекторских свойств пласта, остается всегда.

Наиболее широко применяемые на данном этапе разработки нефтяных месторождений как у нас в стране, так и за рубежом, находят ЖГ на водной основе, представляющие собой пластовые и технические воды, растворы минеральных солей, глинистые растворы, полимерные системы.

Однако результаты многочисленных экспериментальных исследований и промысловые данные, полученные в различных нефтяных регионах страны, показывают, что использование ЖГ на водной основе, как правило, приводит к снижению дебитов скважин по нефти, росту обводненности добываемой продукции и длительным срокам их освоения в после ремонтный период. Вызывается это, в первую очередь, отрицательным воздействием таких жидкостей на фильтрационные свойства ПЗП.

Так, по данным С.З.Зарипова с соавторами, глушение скважин глинистым раствором в ПО «Башнефть» в 70-х годах приводило к сокращению МРП работы скважин, оборудованных установками ЭЦН, на 30-40%, а потери нефти в результате глушения скважин различными водными жидкостями составляли в среднем 12%.

К отрицательным факторам систем на водной основе, использующихся в качестве ЖГ скважин, кроме упомянутых, следует добавить высокую поглощающую способность продуктивных пластов по отношению к

неструктурированным водным жидкостям. Иногда их расход на глушение одной скважины превышает ее объем в 10 раз и более. Кроме затрат времени и средств на ремонт скважин, это увеличивает вероятность выброса скважинной жидкости на поверхность ввиду снижения противодавления на пласт.

Использование водных систем не сокращает объемов выделяющихся на устье скважин из продуктивных пластов агрессивных газов, ускоряет течение коррозионных процессов скважинного оборудования, во многих случаях способствует течению микробиологических процессов с заражением ПЗП сульфатредуцирующими и другими видами бактерий.

Как свидетельствует отечественный и зарубежный опыт использования различных жидкостей в процессах глушения скважин, наиболее эффективны и технологичны в этом плане – обратные эмульсии.

Например, данные А.В.Вахитовой с соавторами свидетельствует и снижении значений коэффициента продуктивности после глушения одних и тех же скважин пластовыми водами на 10-20%, растворами $CaCl_2$ – на 14% и об их повышении для обратных эмульсий на 16-30%. При этом гидродинамические исследования свидетельствуют о нарушении проницаемости коллектора ПЗП в первых двух случаях в сторону ее уменьшения на 10-25%, а для эмульсий – увеличения на 11-31%. В меньшей степени глушение скважин различными системами сказывается на степени обводненности их продукции. Хотя при использовании обратных эмульсий они или не изменяется, или снижается, а при глушении водными растворами – имеет тенденцию к росту.

Пресная вода, как ЖГ скважин, еще более отрицательно влияет на коллекторские свойства ПЗП, чем растворы минеральных солей и пластовые воды.

Повышение продуктивности скважин и частичное снижение обводненности продукции при использовании в качестве ЖГ обратной эмульсии может быть объяснено еще и протеканием ряда физико-химических процессов в ПЗП: улучшение ее проницаемости за счёт локального растворения и диспергирования АСПО, оттеснением в глубь пласта воды эмульсией и, в

какой то мере, гидрофобизация поверхности фильтрационных каналов эмульгатором из состава эмульсии.

Помимо изложенного применения обратных эмульсий при глушении скважин позволяет исключить:

- неоправданные расходы задавочных жидкостей в высокопроницаемых поглощающих продуктивных пластах
- повторные ремонты скважин, связанные со сгоранием двигателей ЭЦН при освоении скважин в послеремонтный период, ввиду снижения уровня жидкости в скважине ниже допустимых отметок
- газопроявления, в частности, сероводорода, что обеспечивает безопасность ведения ремонтных работ без дополнительного использования нейтрализующих реагентов.

Все это соблюдается при условии соблюдения технологии глушения скважин. Эта технология сводится к замене скважинной жидкости на жидкость с более высокой плотностью. Операция, на первый взгляд, простая, поэтому иногда ей не придают серьезного значения. На практике же глушение каждой скважины, даже в пределах одной площади, требует особого индивидуального подхода. В одном случае продуктивный пласт обладает высокой поглощающей способностью, в другом – он совершенно не «принимает», в третьем – после «успешного» глушения пласт начинает «проявлять» себя при выполнении ремонтных работ и т.д. Такое разнообразие ситуаций, возникающих при глушении скважин, обусловлено геологическим строением продуктивной толщи, свойствами ЖГ и, непосредственно, технологией глушения.

Опыт работы с обратными эмульсиями в качестве ЖГ скважин показал, что успешно можно применять два варианта глушения:

- с полной заменой скважинной жидкости на обратную эмульсию
- с заменой скважинной жидкости на обратную эмульсию в интервале «забой скважины – подвеска насоса» и с заменой скважинной жидкости на водные системы в интервале «подвеска насоса – устье скважины».

Таким образом, технология глушения скважин с использованием обратных эмульсий является прогрессивной и высокоэффективной, обеспечивает

сохранение коллекторских свойств продуктивных пластов, способствует поддержанию темпов добычи нефти и может применяться во всех нефтедобывающих регионах страны.

Результаты экспериментальных исследований и опыт работы позволили сформулировать основные требования к обратным эмульсиям, используемых в качестве ЖГ скважин:

- возможность регулирования плотности в широких пределах
- наличие необходимых структурно-реологических свойств и их регулируемость
- стабильность во времени, а также к температурному воздействию
- низкое коррозионное и абразивное воздействие на нефтепромысловое оборудование
- низкая токсичность
- отсутствие отрицательного влияния на подготовку нефти и качество получаемых из нее продуктов
- пожаро- и взрывобезопасность
- низкая стоимость и доступность компонентов обратной эмульсии

Перспективные пути использования обратных эмульсий в нефтедобыче

В перспективе области и география применения обратных эмульсий несомненно будут расширяться. Переход 6ольшинства нефтяных месторождений в заключительную стадию разработки ввод в эксплуатацию залежей с трудноизвлекаемыми, высоковязкими и сероводородсодержащими нефтями потребует нового подхода к вопросам сохранения, восстановления и улучшения коллекторских свойств пласта. В этом плане обратные эмульсии, благодаря своим уникальным свойствам позволяют успешно и эффективно решать часть технологических проблем в нефтедобыче.

Уже сегодня можно говорить о развитии технологий, основанных на использовании обратных эмульсий как транспортного средства для доставки на забой скважины и в глубь пласта различных химических реагентов на водной основе, основы получения тампонажных материалов для крепления скважин, рабочих жидкостей для промывки песчаных пробок, проведения направленного термогазохимического разрыва пласта и некоторые другие.

4.4. Обратная эмульсия жидкость для гидроразрыва пластов

Успешность операции гидроразрыва пласта (ГРП) зависит от множества факторов. Немаловажное значение в любой технологической схеме ГРП имеют жидкости разрыва и песконосители.

Теоретические основы формирования и развития трещин гидроразрыва в зависимости от физической сущности жидкости гидроразрыва (фильтрующаяся, нефильтрующаяся) были разработаны С.А. Христиановичем, Г.И. Баренблаттом и Ю.П. Желтовым.

В зарубежной теории и практике технологическим жидкостям гидроразрыва уделяют особое внимание, так как их свойства в значительной степени определяют динамику роста трещины, перемещения и распределения в ней закрепителя. От правильного выбора жидкости во многом зависит конечная

длина трещины, проводимость, интенсивность притока нефти в трещину, стоимость обработки, а главное, успешность операции.

К жидкостям разрыва предъявляют высокие требования, основные из них:

- способность сохранять коллекторские свойства пласта;
- наличие низкой фильтруемости (лучший вариант отсутствие таковой) в пласт через поверхности образованных трещин;
- беспрепятственное удаление из трещин гидроразрыва после обработки;
- простая технология получения, доступность компонентов и относительно невысокая стоимость.

Жидкость - песконоситель кроме указанных требований должна обладать достаточной пескоудерживающей способностью. Желательный вариант - иметь одну жидкость, обеспечивающую разрыв и доставку закрепителя. По физико-химическим свойствам применяемые жидкости разрыва могут быть на углеводородной и водной основах. Жидкости на углеводородной основе используют преимущественно для гидроразрыва в добывающих скважинах, а на водной основе - в нагнетательных.

За рубежом в настоящее время благодаря современному уровню развития физической химии, химии полимеров и производства химических реагентов разработано большое число жидкостей и присадок к ним практически для всех горногеологических условий. Так, в США созданы и используются следующие основные жидкости гидроразрыва:

- водные растворы полимеров;
- эмульсии "вода в нефти", состоящие на две трети из углеводорода (нефтяной конденсат, дизельное топливо, керосин, сырая нефть) и на треть из водного раствора полимера;
- загущенное дизельное топливо;
- загущенный спирт (метанол);
- загущенная углекислота ($C0_2$);
- загущенная соляная кислота;

- устойчивые пены на водной основе: жидкая фаза - водный раствор полимера, газообразная фаза - азот или углекислый газ.

В последнее время для гидроразрыва нефтедобывающих скважин все чаще применяют жидкости на углеводородной основе, в частности, загущенное дизельное топливо и обратные эмульсии, так как они не снижают естественной проницаемости пласта и легко выносятся после обработки. Несмотря на большое многообразие составов обратных эмульсий в мировой практике, выбор их ограничен из-за сложности составов и дефицитности реагентов.

4.5. Ограничение водопритоков обратными эмульсиями

Перспективность и высокая эффективность использования обратных эмульсий для селективного ограничения водопритоков в добывающих скважинах доказана целым рядом лабораторных экспериментов и промысловых материалов.

Это обусловлено рядом их положительных качеств.

Во-первых, дисперсный характер обратных эмульсий позволяет им избирательно фильтроваться в наиболее проницаемые каналы пласта и трещины, служащие путями притока пластовых вод к забою скважины.

Во-вторых, способность к загущению и структурированию при механическом перемешивании с пластовой водой во время фильтрации в глубь пласта и, наоборот, - к разжижению при диспергировании с нефтью.

В-третьих, наличие в их составе малорастворимых ПАВ с высокой адгезией к гидрофильной породе коллектора в промытых водой каналах придает им способность как при движении по фильтрационным каналам, так и после разложения гидрофобизировать скелет коллектора с увеличением его фазовой проницаемости для нефти. Еще Н.С. Гороховым и И.В. Кривоносовым в 1959 г. в ТатНИИ были проведены лабораторные исследования [8] по оценке влияния закачки обратной эмульсии на основе пластовой воды и нефти Ромашкинского месторождения на водопроницаемость кернов из нефтеносного девонского песчаника.

При этом через нефтенасыщенный керн длиной 25-35 мм и диаметром 30 мм при перепаде давления 0,05-1 МПа прокачивали воду до его полного обводнения с установлением исходной водопроницаемости. Затем прокачивали в этом же направлении обратную эмульсию с вязкостью 100-945 мПа-с при Δр=10-15 МПа, и вновь прокачивали воду или 0,5-1 %-ный водный раствор сульфонола в прямом или обратном направлении при таком же Δр, как и при прокачке воды на первом этапе опытов с установлением водопроницаемости. Сравнивая отношение $к_1/к_2$, устанавливали, влияние обратной эмульсии на водопроницаемость кернов.

По приведенным авторами данным можно сделать следующие выводы:

1. Увеличение значений $к_1$ приводило к росту количества закачиваемой в керн обратной эмульсии в прочих равных условиях.

2. Снижение Δр при повторной закачке воды с 1 до 0,05 МПа уменьшало значения k_1/k_2 со 100 до 60 % соответственно.

3. Добавление к воде при ее повторной прокачке 0,5-1 % сульфонола приводило к почти полному восстановлению водопроницаемости образцов кернов.

А.М. Галыбин с соавторами исследовали закупоривающие свойства более стабильной, чём в предыдущем случае, обратной эмульсии, приготовленной на основе нефти Ромашкинского месторождения 40-50 % и пресной воды 40-50 % с добавкой 2-2,5 % серной кислоты, на нефте- и водонасыщенных кернах Ромашкинского месторождения с исходной газопроницаемостью 0,23-1,03 мкм^2. Эмульсия имела размер глобул 1-15 мкм и значения СНС через 1 мин покоя 30,5 дПа, а через 18 ч 242 дПа.

В образец водонасыщенного керна закачивали эмульсию в количестве 0,5-1 порового объема, выдерживали 24 ч до ее структурирования и возобновляли фильтрацию воды. Водопроницаемость песчаников после обработки снижалась на 82,5-97 %. После закачки 25-30 поровых объемов воды эффект закупорки снизился до 70-89 %. Давление в начале обратного вытеснения эмульсии превышало в 5-6 раз давление ее закачки.

При обработке нефтенасыщенных кернов эмульсии разрушались: из образцов отдельно фильтровалась нефть и вода, а проницаемость по нефти постепенно восстанавливалась до исходной.

Таким образом, основываясь на этих данных и результатах других исследователей, можно утверждать, что обратные эмульсии выполняют роль селективного водоизолирующего материала в нефтяных скважинах.

Естественно, что обычные обратные эмульсии, состоящие из углеводорода, воды и эмульгатора, представляют термодинамически нестабильные системы и через определенный интервал времени разлагаются на составляющие фазы. Вместе с тем, имеющийся у нас в стране промысловый опыт их применения для указанных целей свидетельствует о достижении положительных результатов.

Так, использование обратной эмульсии на основе нефти (40-50 *%),* пресной воды (50-60 %) с добавкой 2,5 *%* серной кислоты для ограничения притока подошвенной воды на 26-ти скважинах ПО "Татнефть" обеспечило технологическую успешность проведенных операций на 72,3 %.

Дисперсность эмульсии в промысловых условиях составляла: глобул размером 1-3 мкм - 50-75 %, 3-7 мкм - 20-30 % и 10-14 мкм - 5-10 %, а вязкость в поверхностных условиях - 0,5-1 Па*с.

Авторами эмпирическим путем было установлено, что минимальная глубина обработки пласта обратной эмульсией должна составлять 5 м, а оптимальная – 10 м. При этом давление закачки эмульсии не должно превышать 18 МПа (0,8 средней величины гидроразрыва пласта на Ромашкинском месторождении) ввиду возможности неконтролируемого образования и раскрытия трещин в пласте, изоляция притока воды по которым является кратковременной и малоэффективной, особенно при депрессии вблизи ствола скважины. Оптимальная закачка по промысловым данным составляла 10-16 $м^3$ эмульсии на 1 м толщи водонефтяного пласта, что соответствовало радиусу эффективной обработки 5-7 м, а наиболее удачными были обработки в скважинах с нефтенасыщенный толщиной более 3 м.

В ПО "Белоруснефть" использовали закачку обратной эмульсии на основе нефти Речицкого месторождения и пластовой минерализованной воды, стабилизированную 3% ЭС-2, с объемным соотношением фаз 1:1 в целях постановки водоизоляционных экранов в добывающих скважинах.

Для этого в скв. 6 и скв. 8 Речицкого» месторождения закачивали по 400 $м^3$ таких эмульсий, что составляло 0,02 % нефтенасыщенного объема обрабатываемых участков и соответствовало объему пустот высокопроницаемых пропластков. Вязкость эмульсий в пластовых условиям равнялась 600 и 800 мПа*с для скв. 6 и скв. 8 соответственно. В результате по четырем оценочным скважинам обводненность продукции (в %) через 2 мес снизилась от 92, 80, 79 и 75 до 64, 42, 34 и 56 соответственно. Эффект начал проявляться через 15 сут и достиг максимального значения через 2 мес. Дополнительная добыча нефти из скв» 6 и скв. 8 составила 4 и 7 тыс. т соответственно.

Ряд технологических процессов основан на свойстве обратных эмульсий разлагаться в пластовых условиях с выпадением из их состава растворенных в углеводородной среде изоляционных материалов типа высокоокисленного битума, асфальта и других органических материалов.

5. Способы разрушение водонефтяных эмульсий

Существуют следующие способы разрушения водонефтяных эмульсий [3,9,10,11,12]:

- гравитационное холодное разделение (отстаивание);
- фильтрация;
- разделение в поле центробежных сил (центрифугирование);
- электрическое воздействие;
- термическое воздействие;
- внутритрубная деэмульсация;
- воздействие электромагнитной энергии СВЧ;

Отстаивание применяют при высокой обводненности нефти и осуществляют путем гравитационного осаждения диспергированных капель воды. На промыслах применяют отстойники периодического и непрерывного действия разнообразных конструкций. В качестве отстойников периодического действия обычно используют сырьевые резервуары, при заполнении которых сырой нефтью происходит осаждение воды в их нижнюю часть. В отстойниках непрерывного действия отделение воды происходит при непрерывном прохождении обрабатываемой смеси через отстойник. В зависимости от конструкции и расположения распределительных устройств, движение жидкости в отстойниках осуществляется в преобладающем направлении горизонтально или вертикально.

Фильтрацию применяют для разрушения нестойких эмульсий. В качестве материала фильтров используются вещества, не смачиваемые водой, но смачиваемые нефтью. Поэтому нефть проникает через фильтр, а вода нет.

Центрифугирование производят в центрифуге, которая представляет собой вращающийся с большой скоростью ротор. Эмульсия подается в ротор по полому валу. Под действием сил инерции эмульсия разделяется, так как вода и нефть имеют разные значения плотности.

Воздействие на эмульсии электрическим полем производят в электродегидраторах, снабженных электродами, к которым подводится высокое напряжение переменного тока промышленной частоты. Под действием электрического поля на противоположных концах капель воды появляются разноименные электрические заряды. В результате капли притягиваются, сливаются в более крупные и оседают на дно ёмкости.

Термическое воздействие на водонефтяные эмульсии заключается в том, что нефть, подвергаемую обезвоживанию, перед отстаиванием нагревают до температуры 45-80 ^{0}С. При нагревании уменьшается прочность слоев эмульгатора на поверхности капель, что облегчает их слияние. Кроме того, уменьшается вязкость нефти и увеличивается разница плотностей воды и нефти, что способствует быстрому разделению эмульсии. Подогрев осуществляют в резервуарах, теплообменниках и трубчатых печах.

Внутритрубную деэмульсацию проводят посредством добавления в эмульсию химического реагента-деэмульгатора. Это позволяет разрушать эмульсию в трубопроводе, что снижает ее вязкость и уменьшает гидравлические потери.

Для каждого состава нефти подбирают свой наиболее эффективный деэмульгатор, предварительно оценив результаты отделения пластовой воды в лабораторных условиях.

Любое органическое вещество, обладающее моющими свойствами, может с той или иной эффективностью использоваться в качестве деэмульгатора. Существует большое количество деэмульгирующих композиций для обезвоживания и обессоливания водонефтяных эмульсий на основе алкилбензосульфоната кальция и алкансульфоната натрия, азотсодержащих соединений, блоксополимера окисиэтилена и пропилена, а также глутарового альдегида, продуктов оксиалкилирования с подвижным атомом водорода и метилдиэтилалкоксиметилом аммония метилсульфатом.

Высокоэффективные деэмульгаторы, применяемые на нефтепромыслах и нефтеперерабатывающих заводах для обезвоживания и обессоливания нефти, содержат смесь ПАВ различных структур и модификаций, которые, как

правило, являются синергистами.

Теории, объясняющие механизм действия деэмульгаторов, разделяют на две группы:

- физическая, предполагающая протекание физической адсорбции молекул деэмульгатора на коллоидных частицах, разрыхляющее и модифицирующее действие деэмульгаторов на межфазный слой, которое способствует вытеснению и миграции молекул (частиц) стабилизатора в ту или иную фазу;
- химическая, основанная на предположении о преобладающей роли хемосорбции молекул деэмульгатора на компонентах защитного слоя с образованием прочных химических связей, в результате чего природные стабилизаторы нефти теряют способность эмульгировать воду.

Согласно общепринятой в настоящее время теории, разработанной под руководством академика П.А. Ребиндера, при введении ПАВ в нефтяную эмульсию на границе раздела «нефть – вода» протекают следующие процессы.

ПАВ, обладая большей поверхностной активностью, вытесняет природные стабилизаторы с поверхности раздела фаз, адсорбируясь на коллоидных или грубодисперсных частицах природных стабилизаторов нефтяных эмульсий.

Молекулы деэмульгаторов изменяют смачиваемость, что способствует переходу этих частиц с границы раздела в объем водной или нефтяной фаз. В результате происходит коалесценция.

Таким образом, процесс разрушения нефтяных эмульсий является в большей степени физическим, чем химическим и зависит от:

- компонентного состава и свойства защитных слоев природных стабилизаторов;
- типа, коллоидно-химических свойств и удельного расхода применяемого деэмульгатора;
- температуры, интенсивности и времени перемешивания нефтяной эмульсии с деэмульгатором.

Технологический эффект применения деэмульгатора заключается в обеспечении быстрого и полного отделения пластовой воды при его

минимальном расходе.

Как правило, подбор высокоэффективного, оптимального для конкретной водонефтяной эмульсии деэмульгатора осуществляют эмпирически. Это обусловлено тем, что в зависимости от технологии добычи и подготовки нефти, ее химического состава, физико-химических свойств и обводненности, минерализации пластовой воды, наличия в ней механических примесей и других факторов, к деэмульгатору предъявляются специфические требования.

Кроме того, проблема подбора оптимального деэмульгатора возникает вследствие роста обводненности нефти и изменения состава стабилизаторов водонефтяной эмульсии. Последнее обусловлено применением химических реагентов для повышения нефтеотдачи пласта, обеспечения его гидроразрыва, а также для защиты промыслового оборудования от АСПО.

На нефтегазодобывающих предприятиях нашел также применение метод предотвращения образования стойких эмульсий (метод искусственного увеличения обводненности нефти). Сущность метода заключается в возврате на прием насоса некоторой части добываемой воды, расслоившейся в отстойной расширительной камере или в поле центробежных сил. Избыток водной фазы, образовавшейся в насосе, приводит к переходу водонефтяной смеси из одной структуры потока в другую. Вязкость образовавшейся прямой эмульсии в десятки и сотни раз меньше вязкости обратных эмульсий. В соответствии с этим резко снижается и стойкость прямых эмульсий, что создает благоприятные условия для отделения водной фазы и возвращения некоторого ее объема на прием насоса. Подачу оборотной воды на прием насоса можно осуществить самоподливом в затрубное пространство скважины, без применения дополнительных перекачивающих органов.

Метод самоподлива предполагает потерю производительности установки за счет рециркулируемой части водной фазы. Однако многократное снижение вязкости нефти в колонне труб позволяет существенно увеличить коэффициент подачи установок, что не только компенсирует потерю, но и в ряде случаев повышает производительность насосов.

Воздействия электромагнитной энергии СВЧ и КВЧ диапазонов [11,12] длин волн широко развиваются и используются в технологических процессах в настоящее время. Области использования энергии СВЧ возрастает с каждым годом, к ним относится сушка различных материалов, обеззараживание отходов, стерилизация, пастеризация, размораживание пищевых продуктов, приготовление пищи и переработка сельскохозяйственной продукции, а том числе кормов, утилизация пищевых и животноводческих отходов, производство строительных материалов, производство и переработка продуктов нефтехимической промышленности и т.д.

Интерес к научным исследованиям и внедрению их в промышленность объясняется рядом преимуществ СВЧ технологий, некоторые из которых невозможно реализовать, применяя традиционные способы обработки материала. СВЧ технологии реализуют экологически чистые процессы, быстродейственны и энергоэкономичны, предоставляется возможность локального воздействия на материал.

Первыми областями применения СВЧТК следует считать радиолокацию. Использование СВЧ колебаний в радиолокации к настоящему времени подробно изучено, и по этому вопросу имеется большое количество публикаций.

Одним из важнейших показателей эффективности использования энергоносителей являются энергозатраты на выработку единицы продукта. К сожалению, по этому параметру Россия сильно отстает от передовых промышленных стран. СВЧ комплексы относятся к числу энергосберегающих, и их внедрение способствует уменьшению энергозатрат на единицу продукта.

Для оценки эффективности внедрения СВЧТК необходимо изучить структуру энергетики. Электроэнергия СВЧТ для нашей страны составила 20% всего энергопотребления. Необходимо отметить, что эта структура не является оптимальной и в развитых странах доля электроэнергии СВЧТ значительно выше. Поэтому можно сделать заключение, что если значительная часть электроэнергии будет использоваться в виде СВЧ энергии, то СВЧТ могут внести существенный вклад в программу энергосбережения вообще.

В настоящее время актуальным вопросом в нефтегазодобывающей промышленности является подготовка нефти к транспортировке. Одним из этапов обработки водонефтяной эмульсии (ВНЭ) является её нагрев. СВЧ нагрев имеет значительные преимущества перед традиционными способами, поэтому проектирование и создание СВЧК обработки ВНЭ является актуальной научно-технической задачей.

6. Применение СВЧ-нагрева в различных областях науки и техники.

Технологическая обработка самых разных материалов почти всегда включает в себя термообработку и, в первую очередь, нагрев или сушку.

При традиционных способах нагрева и сушки (конвективном, радиационном и контактном) происходит поверхностный нагрев объекта. Если теплопроводность объекта низка, что имеет место у диэлектриков, то термообработка объекта происходит медленно, с локальным перегреном поверхности нагрева, отчего возможно подгорание этой поверхности, возникновение внутренних механических напряжений. Все это, в конечном счете, может привести к снижению качества материала или его браку.

Для скоростной термообработки материала с высокой проводимостью используют электрический ток промышленной частоты. Этот вид нагрева дает положительный результат только в тех случаях, когда не происходит повышения температуры в местах контакта электрода с нагреваемым объектом. Влияние этого контакта устраняется применением токов высокой частоты. В этом случае нагреваемый объект помещают между пластинами конденсатора. Токи, возникающие в объекте, вызывают в нем выделение тепла.

Высокочастотным, диэлектрическим или сверхвысокочастотным называется нагрев объекта энергией электромагнитного поля сверхвысоких частот. Электромагнитная волна, проникая в материал, взаимодействует с заряженными частицами. Совокупность таких микроскопических процессов приводит к поглощению энергии поля в объекте. Полное описание этого эффекта может быть получено лишь с помощью квантовой теории. Однако для успешного проектирования электротермических устройств СВЧ нагрева достаточно ограничиться учетом макроскопических свойств материальной среды, описываемых классической физикой.

В зависимости от расположения зарядов молекулы диэлектрической среды могут быть полярными и неполярными. В некоторых молекулах расположение зарядов столь симметрично, что в отсутствии внешнего электрического поля их электрический дипольный момент равен пулю.

Полярные молекулы обладают некоторым электрическим дипольным моментом и в отсутствии внешнего поля. При наложении внешнего электрического поля неполярные молекулы поляризуются, то есть симметрия расположения их зарядов нарушается, и молекула приобретаем некоторый электрический момент.

Под действием внешнего поля у полярных молекул не только меняется величина электрического момента, но и происходит поворот молекулы по направлению поля. Обычно различают электронную, ионную, дипольную и структурную поляризации диэлектрика. На СВЧ наибольший удельный вес имеют дипольная и структурная поляризации, так что выделение тепла, возможно, даже в отсутствии тока проводимости.

Исследованиями, проводимыми в различных странах, установлена высокая эффективность использования СВЧ нагрева в различных областях хозяйственной деятельности - промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.д. Продолжается, причем небезуспешно, поиск новых приложений методов СВЧ обработки.

В последние десятилетия в ряде стран активно проводятся исследования, направленные па повышение эффективности использования и расширение сфер применения микроволновых электромагнитных полей (ЭМП) или полей сверхвысокой частоты, занимающих частотный диапазон от 300 МГц до 300 ГГц.

Основными достоинствами СВЧТК по сравнению с традиционными установками являются экологическая чистота технологического процесса, возможность его простой механизации и автоматизации, значительное сокращение технологического времени для создания конечного продукта, уменьшения энергетических и экономических затрат.

Проблемам развития исследований и разработок в области СВЧТ был посвящен ряд обзоров и монографий публикации российских и зарубежных авторов. В настоящее время СВЧТ переживают бум, сопровождающийся наличием значительного количества публикаций, в которых рассматриваются как вопросы реализации СВЧТК, так и методологические аспекты применения

микроволновой энергии. Общее число публикаций столь велико, что не представляется возможным дать их полный обзор.

Применение СВЧТ в *полиграфической промышленности*

Сушка – очень важный процесс в производстве бумаги и картона. В среднем 1,5 л воды испаряется на 1 кг сухого продукта. Операция сушки требует значительных энергетических затрат и составляет 10 % от стоимости продукции. Кроме этого, сушка в значительной мере определяет качество бумаги: ее механические свойства, качество поверхности, устойчивость к внешним химическим воздействиям. Классический процесс сушки очень сложен и включает в себя как механические, так и тепловые стадии. Влажность конечного продукта составляет 5-10 %. Однако, равномерность распределения влажности в большинстве случаев неудовлетворительна.

Успешное использование микроволновой сушки в процессе производства бумаги относится к началу 70-х годов. В 1982 г. Фирма «Shanghai enterprise» достигла значительного улучшения равномерности сушки, сокращения времени и снижения энергозатрат на 50 % при использовании частот 915 и 2450 МГц.

В полиграфической промышленности СВЧТК находят широкое применение для сушки печатающих составов, клеев и обложек книг. В этих случаях СВЧТ позволили отказаться от применения нагрева бумаги до 200 - 300 ^{o}С с помощью потоков тепла от открытого пламени или других источников, которые приводят к снижению качества продукции. Кроме того, повысилось качество передачи цветов за счет отсутствия перегрева бумаги и красок. Доля затрат в стоимости печатной продукции была снижена на 30 %.

Текстильная промышленность

СВЧТ применяются в текстильной промышленности для сушки кож и текстильных волокон и направлены на достижение однородности

распределения влажности в конечном продукте, снижение энергозатрат, длительности процесса и выхода брака.

Конструкционные материалы.

СВЧ устройства широко используются для сушки конструкционных (дерево, фанера, керамика) и композиционных материалов.

Декаро описал использование в Финляндии установки мощностью 25 кВт, разработанной «Magnetronics» для сушки полов из сосны и березы. В Китае энергию микроволн используют для сушки оконных рам, процент брака при этом снижен с 22 до *2 %,* Установка создана для сушки микроволнами с достаточно медленной скоростью, что приводит к появлению внутренних связей и улучшению качества материала. Этот тип сушки эффективен и с точки зрения уничтожения насекомых, живущих в древесине.

Репины и пластики.

СВЧТК для сушки полимеров применяются лишь частично, поскольку последние являются неполярными материалами. Преимущество использования микроволн заключается в том, что традиционные методы часто приводят к разрушению продукта или его фазовому преобразованию.

Попытки сушки полимеров были проведены на полиэтилене, полипропилене. Образцы от 5 до 100 грамм облучались на частоте 2,45 ГГц мощностью от 100 до 1000 Вт. Влажность падала с 18 до 1 %, экономия энергии составила 33 %.

Сушка фотопленок – классический пример избирательного нагрева с помощью микроволн. Основы фотопленок, сделанные из полиэстера и ацетата, имеют очень низкие диэлектрические потери, что контрастирует с влажными эмульсиями с большими потерями, которыми они покрываются. СВЧТК, изготовленный фирмой «Production», в своей основе содержал излучающую апертуру и позволял испарять 5 л воды в час с пленки, протягиваемой со

скоростью 54 м/мин. Протягивание пленки через волновод не дало таких результатов.

Вулканизация при изготовлении эластомеров.

Эластомеры имеют низкую тепловую проводимость, что требует сложных и дорогостоящих процедур нагрева. Поэтому СВЧТ могут сыграть значительную роль в этой области как носители энергии независимо от тепловых свойств среды.

Диэлектрические потери у резины достаточно высоки, что вызывает их быстрый разогрев с помощью микроволн. Это справедливо для хлоропренов и нитрилов. Для других классов резин быстрый разогрев требует инжектирования, а их состав специальных добавок: черный уголь, облегченные красящие добавки, поляризующие активаторы.

Для вулканизации резин используются два метода, основанные на использовании крупного волновода как канала вулканизации и меандрового волновода, содержащего специальный канал вулканизации. Отметим оригинальные разработки: многоходовые кюветы для вулканизации резиновых труб, запатентованный фирмой «Kai & Jto» вулканизационный туннель с секторными рупорами и излучателями, микроволновый туннель с воздушным обдувом для предотвращения деформации резин, резонансный туннель Бека с альтернативными TE и TM зонами и, наконец, многомодовый туннель, питаемый связанными щелями.

Микроволновая девулканизация.

Девулканизация резины требует разрушения связей, созданных вулканизацией. Основная проблема заключается в том, что температуры девулканизация и деполяризации очень близки (350 и 370 °С). Поэтому СВЧТК, обеспечивающие однородность нагрева и точный контроль температуры,

находят широкое применение для реализации данного технологического процесса.

Применение электромагнитной энергия СВЧ и КВЧ диапазонов в медицине и фармакологии.

К настоящему времени имеются обширные результаты, относящиеся к применению электромагнитной энергии СВЧ и КВЧ диапазонов в медицине, в том числе ветеринарной. Работы по применению методов микроволновых технологий при производстве лекарственных средств развиты в меньшей степени, хотя здесь также имеется ряд областей, в которых использование электромагнитной энергии в технологических процессах представляется весьма перспективным. Рассмотрим кратко указанные приложения.

Наибольшее число работ относится и использованию электромагнитной энергии в терапии, главным образом дли осуществления локальной гипертермии, которая достигается применением УВЧ и СВЧ - полей. Вследствие поглощения энергии температура на границе опухоли и нормальных тканей составляет 42,5 - 43 градуса. В основу положено следующее: опухоль из-за худшего отвода тепла перегревается на 1 -1,5 градуса выше по сравнению с нормальными тканями, что и дает повышение ее чувствительности к лучевой и химиотерапии. К настоящему времени разработана аппаратура для реализации методов локальной и общей гипертермии («Циклон», «Эндотерм», « Яхта» и другие).

Разработаны специальные СВЧ инструменты для хирургии, в которых используется эффект ускоренной коагуляции крови под действием ЭМП СВЧ. К их числу относятся отечественные приборы: установка микроволновая хирургическая «Гемостат» (СВЧ – скальпель).

Имеются данные об успешном использовании СВЧ – методов при лечении некоторых заболеваний. Так, при лечении кавернозных и комбинированных гемангиом предложено проводить криоусиление за счет дестабилизации «связанной воды» путем предварительного СВЧ воздействия

на область замораживания. СВЧ облучение проводится и физиотерапевтическом режиме в течение 3-5 минут.

Опубликованы также данные об использовании СВЧ методов для стерилизации инструментов и материалов, в том числе изготовленных из пластмасс. В частности предложен оригинальный метод стерилизации диализных труб методами СВЧ-нагрева. Эффект обеспечивается следующим образом: материалы, подлежащие стерилизации, увлажняются в физиологическом растворе, а затем помешаются в достаточно мощное ЭМП СВЧ диапазона. Под его действием происходит быстрое вскипание физиологического раствора, стерилизация осуществляется перегретым паром. Ввиду кратковременности облучения, нагрев самих материалов при этом несущественен и не приводит к ухудшению их качества.

Предложены СВЧ установки для размораживания биологических материалов, сохраняемых при низких и сверхнизких температурах, например установка микроволновая для отогрева и размораживания биологических объектов «Криотерм-600», «Торий» (г. Москва).

Разработан ряд методов, использующих СВЧ нагрев в ортопедии, в частности для разогрева и формования изделий из пластических масс. Использование электромагнитной энергии позволяет не только существенно ускорить процесс, но и повысить качество изделий путём повышении равномерности нагрева и специфических эффектов воздействия электромагнитных полей на полимерные материалы. Список возможных приложений в медицине можно было бы продолжить. Указанные приложения представляют собой самостоятельную область научных исследований, проводимых совместно представителями таких весьма далеких областей как медицина и радиотехника СВЧ.

Как уже отмечалось, вопросы использования энергии электромагнитных полей СВЧ и КВЧ диапазонов в фармакологии изучены значительно в меньшей степени. Тем не менее, уже в настоящее время можно отметить ряд перспективных приложений. Во-первых, это процессы сушки лекарственного сырья. Достоверно установлено, что использование СВЧ сушки, особенно в

сочетании с вакуумной сушкой, позволяет не только в несколько раз сократить сроки сушки, но и обеспечить более высокое качество продукции, в частности, лучшую сохранность в высушенных материалах витаминов, эфирных масел и других важных компонент.

Другую область приложений составляют методы стимуляции биотехнологических процессов воздействием ЭМП миллиметрового диапазона волн. К настоящему времени наличие указанной стимуляции установлено для групп грибковых и некоторых других микроорганизмов. Использование методов микроволновых технологий может оказаться весьма эффективным средством при сушке, стерилизации широкого круга материалов, используемых в фармакологии. Наконец, указанные методы могут найти применение при обеззараживании отходов фармацевтического производства.

В последние годы внимание исследователей вес чаще обращается на использование энергии ЭМП при проведении химических реакций, в частности при синтезе лекарственных средств. Параллельно с модифицированной бытовой техникой применение в органическом синтезе нашло серийное микроволновое оборудование - микродайджесты. В настоящее время некоторыми фирмами и исследовательскими организациями ведется работа над микроволновым оборудованием, предназначенным для проведения химических синтезов.

Другие применения.

В монографии приведены обширные данные о некоторых промышленных применениях, отличающихся от сушки, вулканизации и девулканизации. Эти применения находятся на различных стадиях развития и занимают малый процент от общей доли применения СВЧТ, что, однако, может резко измениться.

К первой группе применений следует отнести полимеры, которые получаются за счет реакции поликонденсации: одни становятся необратимыми под воздействием тепла, вторые получаются с помощью простой полимеризации и размягчаются под воздействием тепла. К этой же группе

применений следует отнести изготовление композитных материалов, очистку нефти от воды, ремонт асфальта, снятие корки льда.

Ко второй группе относятся процессы, вызывающие отвердевание материалов в процессе нагрева: быстросохнущие заготовки для литья, бетон, ферриты, керамика.

К третьей группе следует отнести изготовление бензо-водяных эмульсий, размельчение руды, бетона и др. Данные СВЧТК основаны на взрыве капель воды, входящей в структуру указанных материалов, путём быстрого нагрева.

К четвертой группе отнесены применения СВЧТК для преобразования веществ вследствие нагрева, например, вещества в растворе, преобразование пиритов и пиротины и удаление их из угля, выделение целлюлозы, лигнина и других веществ из остатков биомассы.

Уже сейчас можно сделать вывод, что в России и странах СНГ проявляется значительная активность в развитии исследований и разработок новых СВЧТ и СВЧТК. Разработки ведутся буквально для всех отраслей народного хозяйства.

В сельском хозяйстве это - стимуляция роста семян, сушка зерна перед закладкой на хранение, дезинфекция кормов, пастеризация молока и лекарственных форм, обеззараживание кормов и отходов животноводческих помещений.

В промышленности это - сушка древесины и изделий из неё, сушка и обработка керамических изделий, обработка с целью ускорения технологического процесса изделий из полимеров, установки получения очищенной воду и установки воздействия на «связанную» воду.

На Украине получены результаты по сушке яблочной выжимки, фруктов, ягод, овощей. На Балаклейском молокозаводе смонтирована установка переработки молочной продукции в казеин.

С целью разработки технологий сушки и обжига изделий, получаемых литьем из шликера, в Научно-исследовательском центре прикладной электродинамики НИЦ ПЮ (КГТУ - КАИ) проведены исследовании, в которых обрабатываемые изделия нагревались непрерывным модулированным полем

СВЧ диапазона. Исследования показали, что внедрение разработанной технологии позволит па порядок сократить время предварительной сушки изделий перед обжигом. Кроме того, одновременно можно использовать эту же технологию и для сушки литьевых форм, которые, как правило, изготовляются из гипса и быстро становятся влажными.

Предпосевная обработка семян сельскохозяйственных и лесных культур

Первые опыты по использованию обработки семян электромагнитными полями высоких и сверхвысоких частот были предприняты в 70-е годы.

Первоначально целью такой обработки (ВЧ и СВЧ) ставилось разрушение жесткой оболочки семян. Позднее было обнаружено стимулирующее действие электромагнитной обработки на всхожесть семян некоторых культур.

Многочисленными исследованиями, проведенными как за рубежом, так и в нашей стране к настоящему времени доказана целесообразность проведения предпосевной обработки различных сельскохозяйственных культур электромагнитными полями высоких и сверхвысоких частот. Результатом проведенных исследовательских работ является выпущенный Российской академией сельскохозяйственных наук документ — «Методические указания по обработке семян сельскохозяйственных культур электромагнитным полем сверхвысокой частоты» (Москва, 1998г).

Применение микроволнового излучения для интенсификации химических реакций.

По данной теме была защищена диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук в 2003 году.

В диссертации проведена систематизация 90 микроволновых экспериментов по типам химических превращений. Для сравнения эффективности использования микроволнового нагрева приведены данные по времени

протекания реакций и выходу целевых продуктов для микроволнового и термического нагрева.

Ниже приводятся некоторые примеры микроволновых экспериментов.

О-алкилирование

$$CH_3CO_2K + C_8H_{17}Br \longrightarrow CH_3CO_2C_8H_{17} + KBr$$

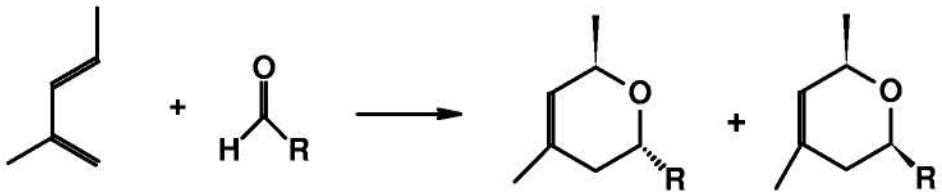
В реакции алкилирования ацетата калия 1 - бромоктаном выход октилацетата при термическом нагреве (100 °С, 5 ч) с использованием в качестве носителя Al_2O_3 составил 93 %, с использованием SiO_2 – 69,5 %; при микроволновом нагреве (600 Вт, 10 мин) 91 и 82 % соответственно.

Бензилирование

$$NCC_6H_5ONa + C_6H_5CH_2Cl \longrightarrow NCC_6H_5OCH_2C_6H_5 + NaCl$$

Продолжительность реакции бензилирования 4-цианфеноксида натрия бензилхлоридом с применением микроволнового нагрева в закрытой системе сокращена в 240 раз. Авторы данной работы нашли способ сократить продолжительность реакции в 1240 раз по сравнению с термическим способом: с 12 ч до 35 сек. с получением 65 % выхода 4-цианфенилбензилового эфира. Поскольку давление в реакционном сосуде обратно пропорционально его объему, то скорость реакции возрастает с уменьшением объема сосуда.

Гетероциклизация



Изучена реакция присоединения 2-оксометилацетата и 2,2-диметоксиэтаналя к 2-метилпента-1,3-диену. Продукт реакции представляет собой смесь транс/цис-дигидропиранов в соотношении 25/75. Интересен тот факт, что удалось получить высокие выходы целевых продуктов при

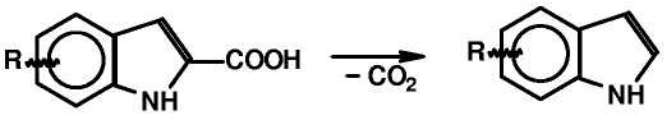
использовании микроволнового излучения очень низкой мощности. Реакции в присутствии или отсутствии растворителя и катализатора в каждом случае протекали лучше при микроволновом нагреве

Таблица 1

Выход смеси *транс/цис* – дигидропиранов при различных условиях реакции.

Заместитель	Раствори-тель/катализа-тор	**МВИ**			Термический на-грев, 140 °С	
		Мощность, Вт	Время, мин	Выход, %	Время, мин	Выход, %
R=CH_2Ome	BeH3cui/$ZnCl_2$	600	5	82	240	0
R=CH_2Ome	Вода/ZnCl	600	15	76	480	54
R=CH_2Ome	—	600	15	54	600	48
R=CO_2Me	—	72	10	96	360	65
R=CO_2Me	Вода	72	8	80	180	82

Декарбоксилирование



Исследована реакция декарбоксилированием индол-2-карбоновых кислот в микроволновой системе под давлением.

Получены высокие выходы индолов (табл. 2), при этом время реакции сокращено в 2 раза по сравнению с термическим нагревом.

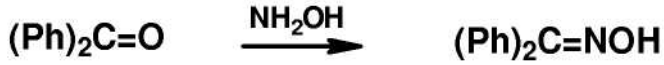
Таблица 2

Выход индола в зависимости от вида заместителя

R	Выход индола, %
H	95
4-MeO	97
6-MeO	99
5-MeO	100
5-F	96

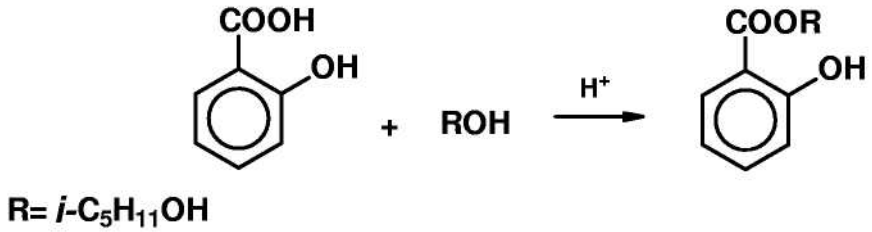
6-F	91

Оксимирование



В закрытой микроволновой системе результаты реакции таковы: продолжительность 2 мин, выход бензофенонoксима 71 %. Результаты термического нагрева: 2 ч, 68 %. Таким образом, с использованием микроволнового излучения время реакции уменьшено в 60 раз. В микроволновом реакторе непрерывного действия реакция протекает еще более эффективно: за 1,5 мин выход бензофенонoксима составляет 93 %.

Этерификация



Исследована этерификация салициловой кислоты изоамиловым спиртом в мономодовом реакторе в открытой системе. При идентичных составах реакционных смесей и выходе изоамилсалицилата продолжительность синтеза при термическом нагреве в 2 раза превышает продолжительность синтеза с использованием микроволнового нагрева.

Микроволновый синтез металлоорганических и неорганических соединений

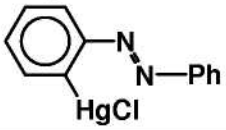
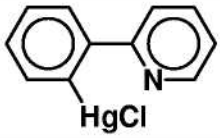
Много работ в микроволновой химии посвящено использованию микроволнового нагрева в синтезе металлоорганических соединений. Ряд металлоорганических комплексов синтезирован в герметичных тефлоновых сосудах (табл. 3).

Ряд димеров Rh(I) и Ir(I), широко используемых в металлоорганическом синтезе, был получен с высокими выходами при нагреве микроволнами

продолжительностью менее 1 мин, в то время как при термическом нагреве эти синтезы идут в течение 4-36 ч.

Таблица 3

Результаты синтеза металлоорганических соединений с использованием термического нагрева и МВИ

Продукт реакции	МВИ		Термический нагрев	
	Время, мин	Выход, %	Время, ч	Выход, %
	30	33	22	40
	47	29	24	36
$PhBiCl_2$	6	46	3-4	30-68

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

1. Использованные образцы, оборудование и принципы измерений.

Проводился анализ капель воды в водонефтяных эмульсиях разных концентраций (5% ,10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80% воды в нефти) по цифровым фотографиям в оптическом микроскопе с помощью ЭВМ.

Свойства использованной нефти.

Для изготовления эмульсий использовалась нефть Коробковского месторождения, Волгоградской области, скважина № 624 (бобриковский горизонт).

Коробковское месторождение [13], открытое в 1951 году, находится в пределах Иловлинско - Терсинской седловины по отложениям каменноугольной системы и представляет собой антиклинальное поднятие, слегка вытянутое в северо-восточном направлении, ассиметричное: с более крутым юго-восточным крылом.

Месторождение многопластовое. Промышленные залежи газа выявлены в песчаных отложениях байосского яруса и верейского горизонта, в известняках среднего и нижнего карбона (башкирского и намюрского ярусов). Нефтегазовые залежи выявлены в песчаных отложениях башкирского яруса и бобриковского горизонта и известняках турнейского яруса; притоки нефти были получены также из известняков башкирского и намюрского ярусов и евлано-лиенских слоёв.

Основным продуктивным горизонтом является бобриковский. Коллекторами нефти в нём является песчаники мелко- и среднезернистые, слабосцементированные, которые разделяются на несколько прослоев

пропластками глин и аргиллитов. В западной и юго-западной частях структуры песчаные прослои сливаются в монолитный пласт. Наибольшее значение пористости составляет 20 - 30 %.

Пластовые нефти бобриковского горизонта и турнейского яруса легкие, очень маловязкие и содержат большое количество растворённого газа. Нефть верхнебашкирского горизонта также маловязкая, но она содержит в 2 раза меньше газа, имеет большие значения плотности и вязкости, чем нефть бобриковского горизонта.

Таблица 4

Горизонт, ярус	$P_{пл}$	$t_{пл}$	$P_{нас}$	G	G'	b	$\rho_н$	μ	β	α	n
Верхнебашкирский	11,9	46	11,8	71,1	84,1	1,17	0,774	1,1	12,8	6,2	2
Бобриковский	17,9	56	17,6	135	165	1,41	0,726	0,5	15,0	7,7	5
Турнейский	17,5	50	17,1	138,3	168,3	1,39	0,712	0,4	16,1	8,1	1

По одной пробе, отобранной из залежи бобриковского горизонта (скважина № 30), была определена величина температуры насыщения пластовой нефти парафином. Определения выполняли на приборах, созданных в ВолгоградНИПИнефти с использованием оптического и ультразвукового методов. При давлении насыщения 17,5 МПа среднее значение температуры насыщения пластовой нефти парафином оказалось равным 56 ºС, что соответствует среднему значению температуры в залежи.

Растворённые в нефтях газы жирные, содержат много гомологов метана. Количество гомологов метана в газах увеличивается с глубиной стратиграфического залегания нефти от 19,7 % в верхнебашкирском горизонте до 32,7 % в турнейском ярусе. Углекислый газ и азот содержится в газах в незначительных количествах.

Таблица 5

Горизонт, ярус	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}+*высшие*	CO_2	N_2+*редкие*	$\rho_г$
Верхнебашкирский	79,7	4,4	6,6	5,4	3,3	0,3	0,3	0,942
Бобриковский	72,4	6,1	9,6	7,3	4,4	0,2	нет	1,073
Турнейский	65,2	8,4	8,4	6,7	9,2	0,5	1,6	1,202

Дегазированные нефти лёгкие, маловязкие, парафиновые (вид $П_2$); с высоким выходом светлых фракций. Нефть верхнебашкирского горизонта, в отличие от нефтей бобриковского горизонта и турнейского яруса, сернистая (класс II) и смолистая, имеет более высокую плотность.

Таблица 6

Гоизонт, ярус	*Верхнебашкирский*	*Бобриковский*	*Турнейский*
Плотность, г/см^3	0,845	0,812	0,820
Содержание, вес. %			
парафинов	2,0	2,2	2,6
серы	0,9	0,3	0,2
асфальтенов	2,0	0,4	-
смол селикагелевых	11,0	7,3	-
Вязкость, мПа*с			
при 20 ºС	13,1	5,4	5,2
при 50 ºС	5,4	2,8	2,8
Температура, ºС			
застывания	Ниже -20	Ниже -18	Ниже -18
начала кипения	80	60	60
Фракционный состав, %			
до 150 ºС	12	25	24
до 200 ºС	25	36	36
до 300 ºС	53	60	60

Плотность нашей нефти определили с помощью пикнометра и электронных весов. Зная заранее определённый объем пикнометра, нашли массу нефти заданного объёма нефти. Далее путём простых математических действий, разделив массу нефти на объём, получили плотность данной нефти $\rho_{нефти}$=832 кг/м^3.

Свойства использованной воды.

В качестве воды использовали дистиллированную воду, полученную по ГОСТ 6709-92.

Методика приготовления образцов.

Приготовление эмульсии проводили в стеклянной пробирке. Взбалтывание смеси воды и нефти проводили в течение 15 минут путём совместных вращательных и вертикальных возвратно-поступательных движений пробирки.

Применяемое оборудование.

Для получения фотографий структуры эмульсии применяли цифровую веб-камеру QuickCam® Express с видео- и фоторазрешением 640x480 пикселей. В качестве микроскопа использовали оптический микроскоп.

Методика проведения эксперимента.

После приготовления эмульсии нужной концентрации, её помещали под микроскоп к которому была прикреплена цифровая веб-камера подключенная к ЭВМ. Перед получения фотоснимков структуры эмульсии, для каждого образца проводили калибровку увеличения микроскопа с помощью объекта-микрометра проходящего света ОМП ГОСТ 7313-55 с размером шкалы 0,01 мм.

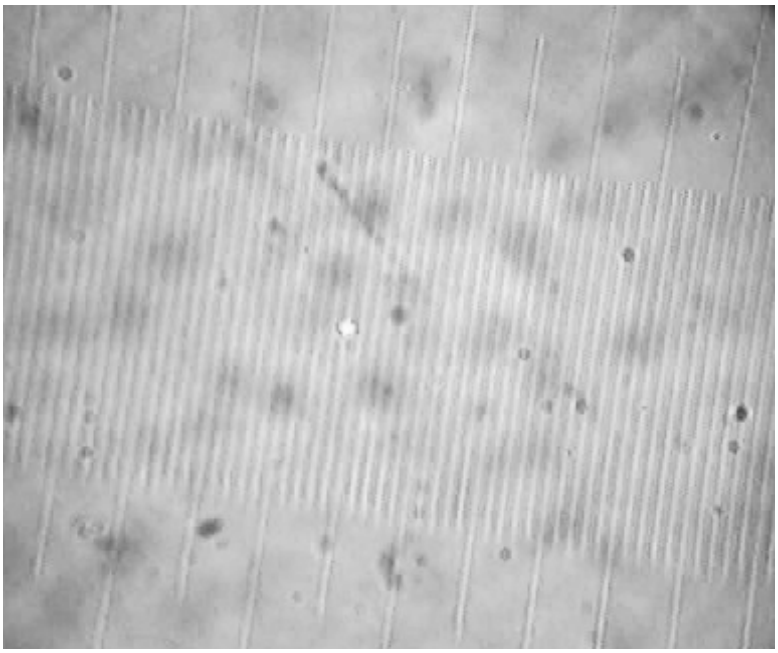


Рис.1. Калибровка увеличения микроскопа

Для каждой концентрации эмульсии получали несколько фотоснимков, из которых для дальнейшего анализа выбирали лучшие по качеству.

2. Визуальные исследования структуры водонефтяной эмульсии.

После проведения эксперимента получили микрофотографии внутренней структуры эмульсий. По визуальным наблюдениям фотоснимков, можно сделать вывод об изменении диаметра капель воды в эмульсии.

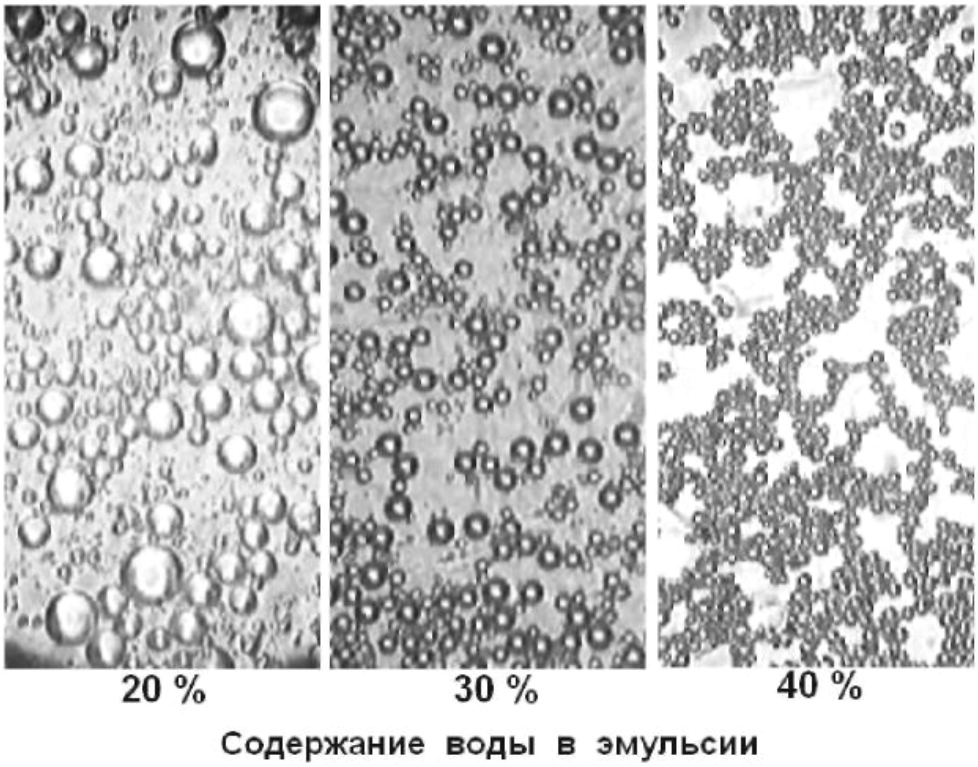
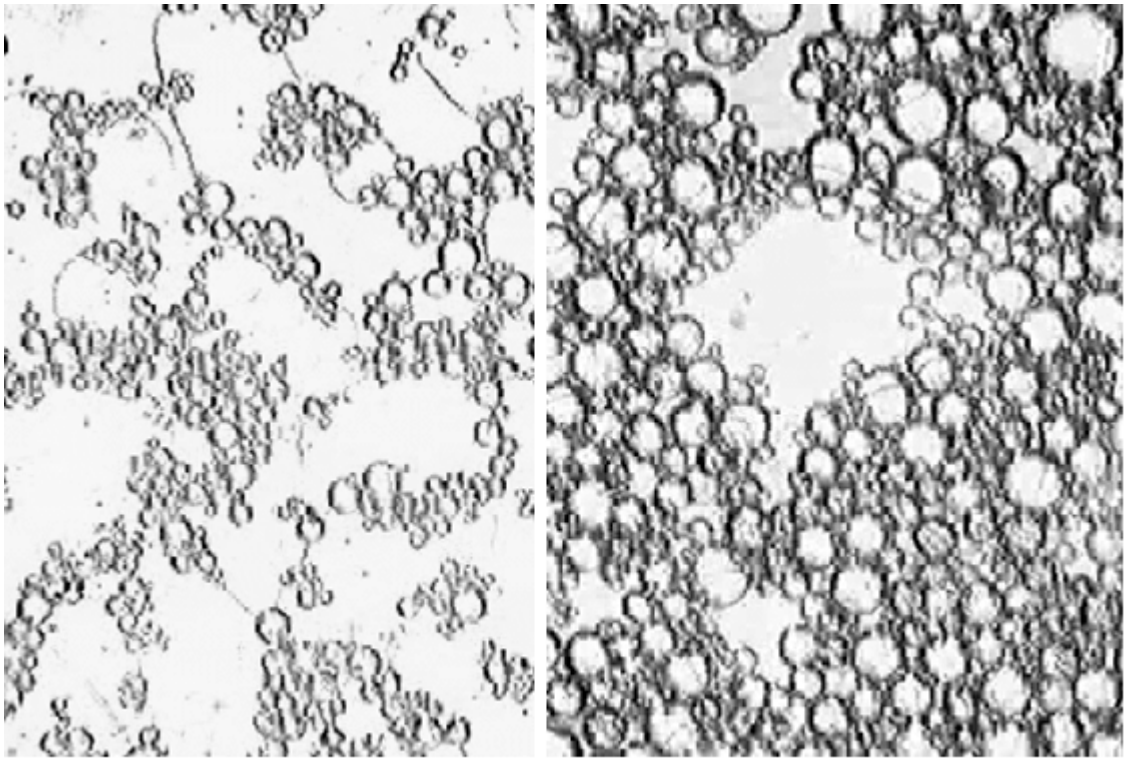


Рис. 2. Микрофотографии структуры капель воды в В/Н эмульсиях

По снимкам видно, что при увеличении содержания воды в В/Н эмульсиях от 20 до 40 % дисперсная фаза воды претерпевает драматические изменения. А именно, диаметры капель резко уменьшаются, они становятся примерно одинаковыми (монодисперсное распределение по размерам). Наконец, при водосодержании, близком к 40 %, все монодисперсные капли воды флокулируют, формируя плотно упакованную структуру, имеющую разветвленный характер и пронизывающую весь объем образца. Анализ литературы показывает, что подобную структуру можно определить как фазу «эмульсии-геля» [14]. Существенно, что в соответствии с параметрами плотной упаковки монодисперсных капель, внутреннее содержание воды в фазе эмульсии-геля сначала составляет 64-74 %.



50% 60%

Рис. 3. Микрофотографии структуры капель воды в В/Н эмульсиях

При увеличении общего содержания воды в образце, распределение капель в эмульсии-геле становится полимодальным, так что внутреннее содержание воды возрастает до 80 % и более высоких значений (теоретический предел бимодальной плотной упаковки равен 85%).

3. Математический анализ параметров структуры водонефтяной эмульсии.

По микрофотографиям эмульсий просчитали диаметры 500 капель воды и нашли средний диаметр капли для каждой концентрации водонефтяной эмульсии по формуле $D_n = \frac{\sum N \cdot d}{\sum N}$

Результаты количественного анализа размеров капель воды приведены на рис. 4.

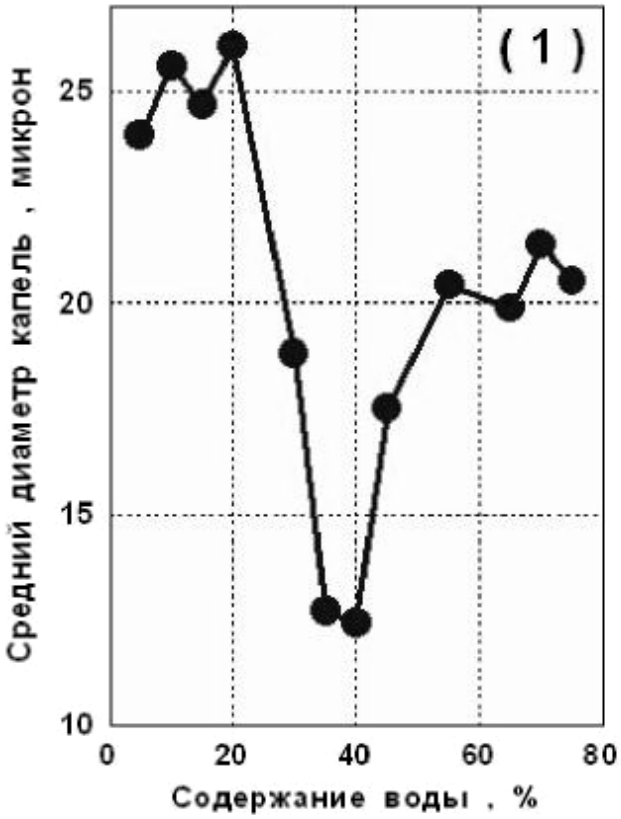


Рис. 4. Влияние общего содержания воды в В/Н эмульсии на средний размер капель воды

Видно, что при увеличении общего содержания воды от 5 % до 20 %, средние диаметры капель также растут (от 23 до 26 микрон) из-за увеличения скорости разрушения В/Н эмульсии в результате коалесценции капель. При общих содержаниях воды, несколько превышающих 20 %, резкий спад среднего диаметра капель (от 26 микрон до 12 микрон при 40 % воды) связан с формированием обсуждавшейся выше фазы эмульсии-геля. Эволюция распределения капель в эмульсии-геле от мономодального при 40%, к

полимодальному при увеличении общего содержания воды, объясняет последующее возрастание среднего диаметра капель от 12 микрон до 21 микрона (при 70-75 %).

Кроме того, нашли значение индекса полидисперсности PD, значение характеризующее ширину функции распределения капель. Значение индекса, это отношение среднего диаметра капель к среднему по объему диаметру капель в эмульсии $PD = \frac{D_v}{D_n}$, где $D_v = \frac{\sum N \cdot d^4}{\sum N \cdot d^3}$.

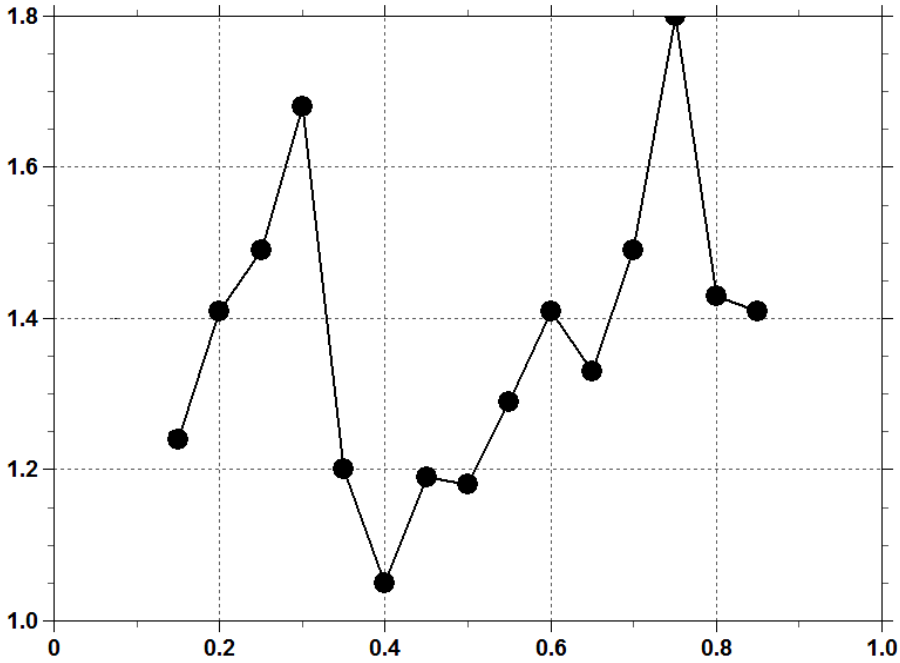


Рис. 5. Влияние общего содержания воды в В/Н эмульсии на индекс полидисперсности PD

Неожиданные результаты были получены при расчетах общей площади поверхности всех капель воды, то есть, межфазной поверхности в В/Н эмульсии с одним и тем же полным объемом (рис. 6.).

Расчёт производили по формуле $D_{32} = \frac{\sum_{i=1}^{N} D_i^3}{\sum_{i=1}^{N} D_i^2}$

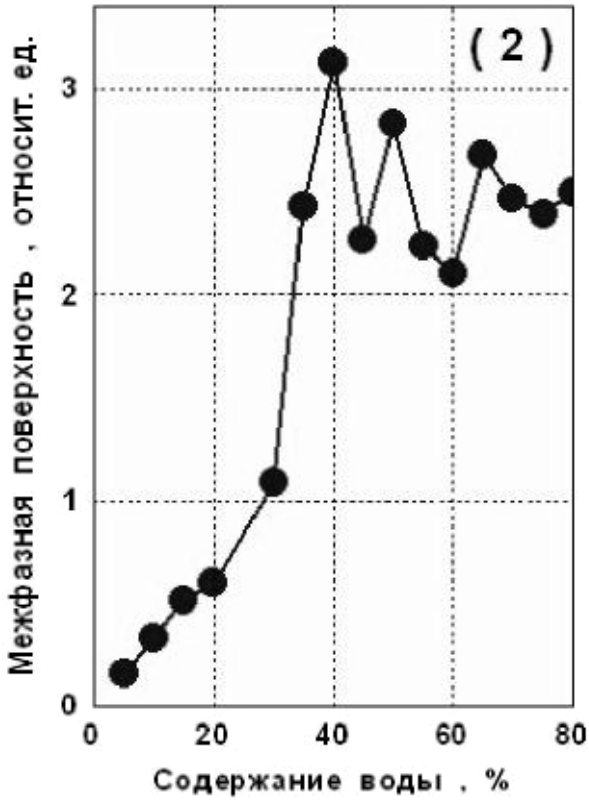


Рис. 6. Влияние общего содержания воды в В/Н эмульсии на полную площадь межфазной поверхности вода-нефть.

Величина этой площади может служить мерой общего количества природных поверхностно-активных веществ нефти, адсорбирующихся на межфазной границе. Видно, что при увеличении общего содержания воды сначала наблюдается ожидаемый пропорциональный рост площади межфазной поверхности. Однако, после формирования структуры эмульсии-геля (общее содержание воды выше 40 %), площадь межфазной поверхности начинает снижаться. Вероятное объяснение подобного поведения состоит в том, что при образовании эмульсии-геля было сразу задействовано полное количество природных ПАВ нефтяной фазы, а при увеличении общего содержания воды объем нефти в образце естественно уменьшается.

В целом, приведенные выше экспериментальные результаты показывают, что известная стабильность эмульсионных слоев с 80-85 % воды (например, «промежуточных слоев» и «шоколадных муссов») может быть объяснена наличием специфической структуры эмульсии-геля, формирующейся в случаях, когда в первоначальной водонефтяной смеси содержание воды превышает,

примерно, 40 %. В пользу справедливости этого вывода для всех природных нефтей свидетельствуют обнаруженные аномалии плотности эмульсий с 40-45 % воды для еще 12 нефтей разнообразного состава [15].

Вкратце отметим, что к «природным ПАВ» нефти обычно относят асфальтены, нафтеновые кислоты и субмикронные твердые частицы. Считается, что механизм стабилизации эмульсий состоит в формировании этими ПАВ «бронирующих слоев» вокруг капель воды, препятствующих их коалесценции [3]. Очевидно, что учета лишь этого механизма недостаточно для объяснения специфики образования наблюдаемых структур эмульсии-геля. Анализ литературы показал, что наиболее вероятным дополнительным механизмом является так называемая вытеснительная флокуляция (depletion flocculation) [16,17]. Предполагаемые стадии формирования эмульсии-геля показаны на рис. 7.

При малых содержаниях воды (а), в процессе эмульгирования временно образуются лишь линейные цепочки капель, практически сразу распадающиеся или коалесцирующие, так как «бронирующие слои» не обладают достаточной стабилизирующей способностью.

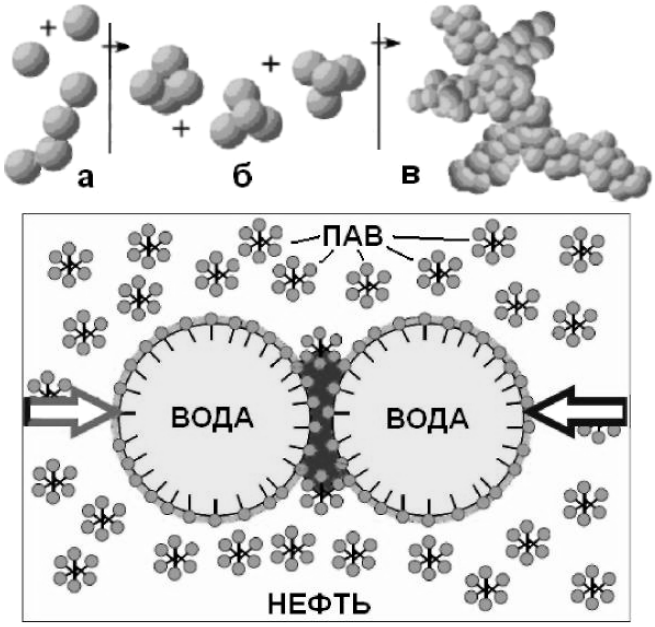


Рис.7. Предполагаемые стадии формирования эмульсии-геля

Однако, при достижении некоторого критического содержания капель («порога перколяции»), общего для разнообразных дисперсных систем и составляющего 17-26% (в наших эмульсиях – очевидно около 20 %), длины линейных цепочек лавинообразно возрастают. При развале больших цепочек возрастает вероятность образования пространственных (плотноупакованных) кластеров капель (б), являющихся достаточно стабильными из-за включения механизма вытеснительной флокуляции. При соударениях, долгоживущие пространственные кластеры формируют все более протяженные плотноупакованные структуры (в), в конце концов распространяющиеся по всему объему (в наших эмульсиях – при содержании воды ≥40 %). При этом, с макроскопической точки зрения, В/Н эмульсии приобретают «биконтинуальное» строение. Одной непрерывной фазой является нефть со сниженным содержанием природных ПАВ (нефть-1), другую «непрерывную фазу» представляет собой эмульсия-гель, в которой полости между каплями воды заполнены нефтью с увеличенным содержанием природных ПАВ (нефть-2). Различие в содержании ПАВ связано как с наличием «бронирующих слоев», так и с механизмом вытеснительной флокуляции, проиллюстрированным в нижней части рис.7. Показано, как при сближении капель воды до расстояний, меньших размеров частиц природных ПАВ, последние «вытесняются» из объема вблизи наименьшего зазора между каплями, несколько увеличивая концентрацию ПАВ в примыкающем слое нефти. Возникающее в результате разности концентраций ПАВ осмотическое давление создает дополнительную силу притяжения капель, обеспечивающую стабильность флокулляции.

МИКРОВОЛНОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Подробные сведения о структурных свойствах эмульсий необходимы для контролирования и улучшения процессов деэмульсации. Проведенные нами исследования позволили получить новую информацию о характере структурных изменений в природных водонефтяных эмульсиях, а также выяснить особенности их разрушения под действием микроволновой обработке.

4. Использованные образцы, оборудование и принципы измерений.

Объектами исследования служили эмульсии на основе сырой нефти, отобранной непосредственно из добывающей скважины №624 (Бобриковский горизонт) Коробковского месторождения [13] Волгоградской области. Дегазированная нефть имела плотность $\rho_н$=832 кг/м^3 (при 20°С) и температуру застывания ниже -18°С, содержала 1% асфальтенов, 8% смол и 2% парафинов. Водная фаза представляла собой двойной дистиллят, полученный по ГОСТ 6709-92, хранившийся на воздухе (pH≈5,5). Все подготовительные процедуры проводили в термически контролируемом шкафу с температурой 20°С. Воду и сырую нефть смешивали в различных весовых пропорциях от 0% до 80% воды (с шагом 5%) при помощи миксера (~ 2000 об/мин) в течение 8-10 минут. Образцы эмульсий массой 70±0,5 грамм для микроволновой обработки помещали в 100 мл стеклянные сосуды. Тип эмульсии (в/м или м/в) определяли методом «drop test». Все эмульсии, с содержанием воды до 80% включительно, принадлежали к типу вода-в-нефти.

Источником микроволн в экспериментах служила бытовая микроволновая печь Elenberg Microwave Oven MS-1700M (2,45 ГГц, 700 Вт), работавшая в диапазоне минимальной (17%) выходной мощности. В каждом эксперименте сосуд с эмульсией (с начальной температурой 20±0,1°С) помещали в центр полости микроволновой печи и подвергали микроволновой обработке в течение заданного интервала времени (точность определения ±0,5

секунд). Температуру эмульсии измеряли при помощи калиброванной термопары, расположенной на оси образца, на глубине 10 мм от поверхности эмульсии. Кроме того, фиксировали время нагрева эмульсии $1_{деэм}$, при которой визуально наблюдалось начало процесса деэмульсации. Критерием начала деэмульсации считали появление первых капель воды на дне/стенках сосуда с эмульсией или образование на поверхности слоя чистой нефти. Эффективность деэмульсации определяли как $1/t_{деэм}$.

5. Анализ приведённых зависимостей построенных по результатам эксперимента.

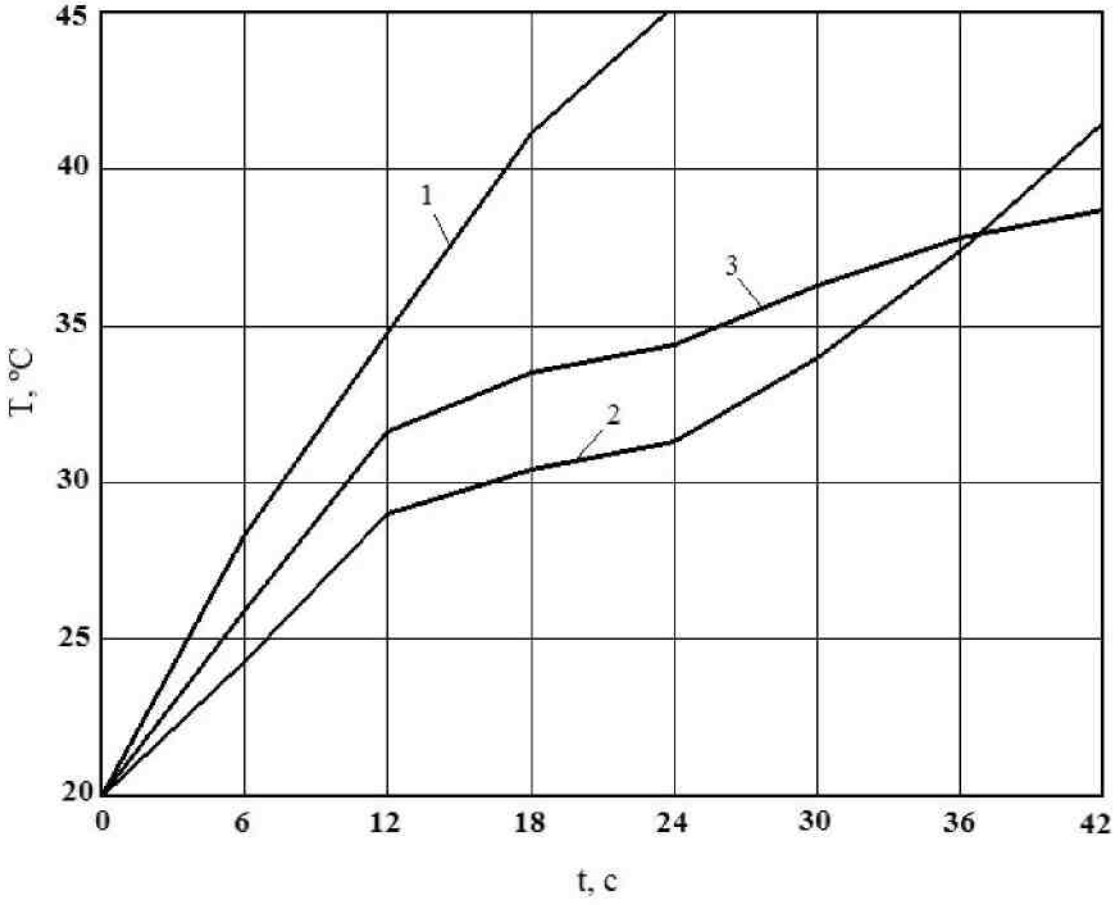


Рис. 8. Зависимости температуры образцов от времени микроволнового воздействия: 1 – чистая вода; 2 – чистая нефть; 3 – водонефтяная эмульсия с содержанием воды 30%.

На рисунке 8 приведены типичные кривые нагрева для образцов чистой воды (1), чистой нефти (2) и водонефтяной эмульсии (3) с содержанием воды 30%. Как и ожидалось, зависимость для воды практически линейна с постоянной скоростью нагрева dT/dt, которая соответствует поглощаемой энергии 5,8 Вт/см^3. С другой стороны, в нефтяном образце начальное линейное поведение с поглощаемой энергией 1,2 Вт/см^3 сохраняется только при температурах, не превышающих 27°C-28°C. Замедление скорости нагрева на участке 29°C-30°C свидетельствует о возникновении эндотермических процессов, возможно связанных с распадом коллоидных агрегатов ПАВ, либо с

плавлением микрокристаллов парафинов. При более высоких температурах кривая нагрева для нефти вновь становится линейной, с поглощаемой энергией 1 Вт/см^3. Незначительное снижение уровня нагрева может быть приписано увеличению потерь тепла при высоких температурах. Рисунок 8 показывает, что кривая нагрева водонефтяной эмульсии имеет еще более сложную форму. Ее наиболее явная особенность - резкое увеличение скорости нагрева эмульсии при температуре 35°С. Причиной такого увеличения является начало процессов деэмульсации, визуально обнаруживаемое по появлению слоев свободной чистой нефти и/или чистой воды. Наблюдаемое на рисунке 8 постоянство поглощаемой мощности на первых стадиях микроволнового нагрева (0-6 сек) свидетельствует о сохранении начальной внутренней структуры эмульсии, характеристикой которой может служить численная величина dT/dt.

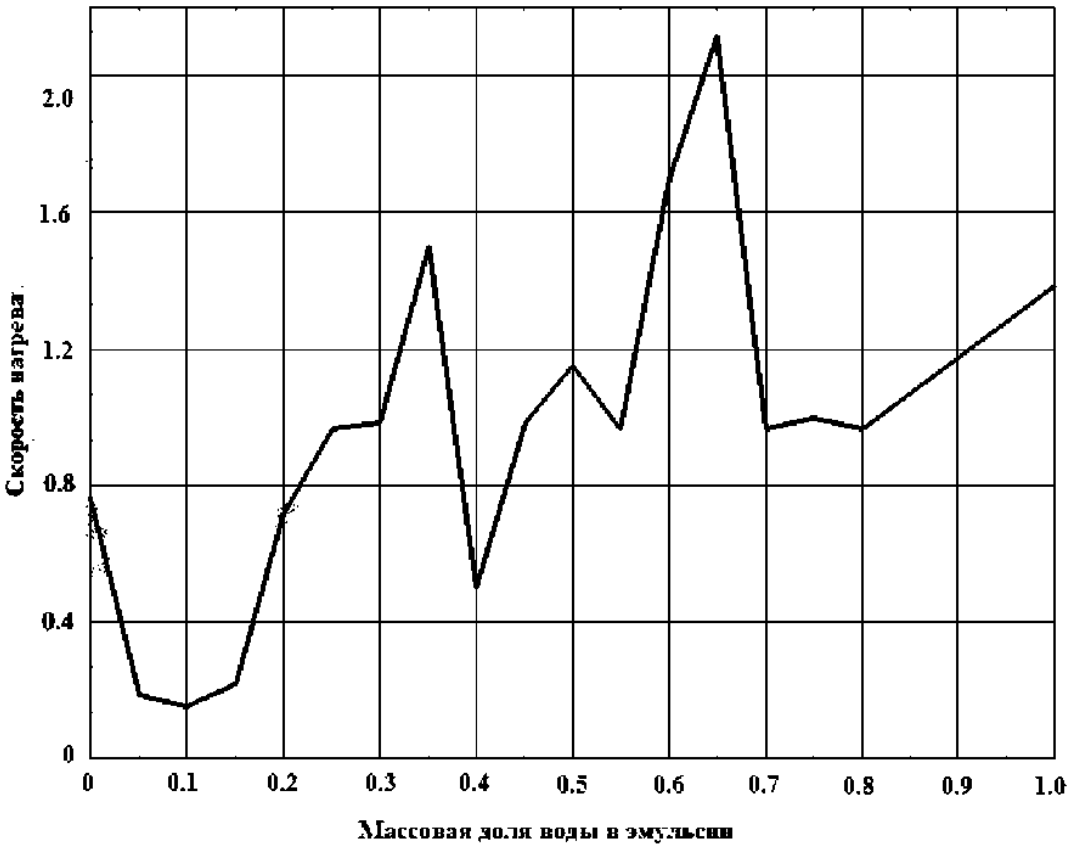


Рис.9. Влияние водосодержания на начальную скорость нагрева эмульсии.

Рисунок 9 показывает крутое увеличение начальной скорости нагрева при массовых долях воды близких к 0,2 (объёмная доля ~0,17). Мы приписываем

это увеличение осуществлению явления перколяции, хорошо исследованного в модельных микроэмульсиях, но редко обсуждаемому в связи с поведением природных водонефтяных эмульсий. В результате перколяции капли воды образуют протяженные «цепочки», облегчающие передачу энергии на большие расстояния и увеличивающие проводимость образца [6,9,18]. Экспериментальные пороги перколяции в модельных эмульсиях с различными ПАВ наблюдали в диапазоне 0,16-0,28 объёмных долей воды [20,21,22], что близко к значению 0,17 в наших экспериментах (рисунок 9).

Для дальнейшего обсуждения важно, что обусловленное перколяцией объединение защитных слоев ПАВ [19] вокруг капель воды может способствовать образованию новой (биконтинуальной) структуры в природных водонефтяных эмульсиях [23]. Действительно, еще более четырёх десятилетий назад предположили, что причиной стабильности водонефтяных эмульсий может быть наличие упругого защитного слоя, который действует как барьер для коалесценции капель [21]. Недавно было показано, что этот слой может иметь очень сложный состав. Например, он может включать жидкокристаллические структуры нафтеновых кислот, молекулярные агрегаты асфальтенов и твёрдые частицы. По существу, подобные граничные слои представляют собой особую «третью фазу» водонефтяных эмульсий [21,22]. В случае примерного равенства долей воды и нефти, «третья фаза» термодинамически неустойчивых природных эмульсий может формировать переходные биконтинуальные структуры, внешне подобные устойчивым биконтинуальным структуры в модельных лабораторных микроэмульсиях [22,23]. Возникновение особых биконтинуальных структур в производственных водонефтяных эмульсиях с массовой долей воды 0,4-0,6 было выявлено нами ранее путем измерений плотности и вязкости [18]. Учитывая полученные ранее результаты и обнаруженные изменения параметров дисперсной фазы, именно с началом формирования подобных переходных структур мы связываем появление локального минимума скорости нагрева вблизи массовой весовой доли воды 0,4 (объёмная доля 0,37) в данных рисунка 9. Вероятный механизм возникновения минимума - уменьшение межфазового теплообмена снижения

общей площади водонефтяного контакта в биконтинуальной структуре по сравнению с капельной структурой при том же водосодержании.

Наблюдаемое на рисунке 9 быстрое возрастание начальной скорости нагрева при содержаниях воды, превышающих 0,4, можно связать с возникновением существенной полидисперсности водной фазы после распада биконтинуальных структур, выявленной в предыдущем эксперименте. Действительно, как было показано в предыдущих исследованиях [18], при этих содержаниях воды в водонефтяных эмульсиях распределение капель по размерам становится бимодальным. Большие водные капли составляют «обычную» водную фазу, а капли размером менее 7-8 мкм плотно упакованы в «третьей фазе». По отношению к результатам рисунка 9 существенно, что такие хорошо упакованные дисперсные структуры, стабилизированные маленькими каплями воды, характеризуются чрезвычайно высокими диэлектрическими потерями, значения которых могут превысить величину диэлектрических потерь для непрерывной водной фазы. Следовательно, именно специфические свойства «третьей фазы» могут быть ответственны за наблюдаемое на рисунке 9 увеличение скорости нагрева при массовых долях воды 0,55-0,70 (объёмные доли 0,50-0,66).

Наконец, из рисунка 9 видно, что при водосодержании более 0,65 наблюдается заметное снижение скорости нагрева до значений, близких к наблюдаемым в чистой воде. Учитывая отсутствие инверсии фаз в изучаемых образцах вплоть до массовых долей воды 0,8, такое поведение может быть приписано началу образования «плотной упаковки» водяных капель. Значение 0,65 на рисунке 9 близко к известной массовой доле дисперсной фазы при «произвольной плотной упаковке» одинаковых капель (объемная доля - 0,637; массовая - 0,66). Механизм изменения скорости нагрева может состоять в том, что при «плотной упаковке» большие капли воды касаются друг друга и возникает добавочное давление на «третью фазу», в которой начинается процесс укрупнения мельчайших капель воды. Вследствие этого «третья фаза» теряет свои высокие энергопоглощающие свойства и общая скорость нагрева снижается.

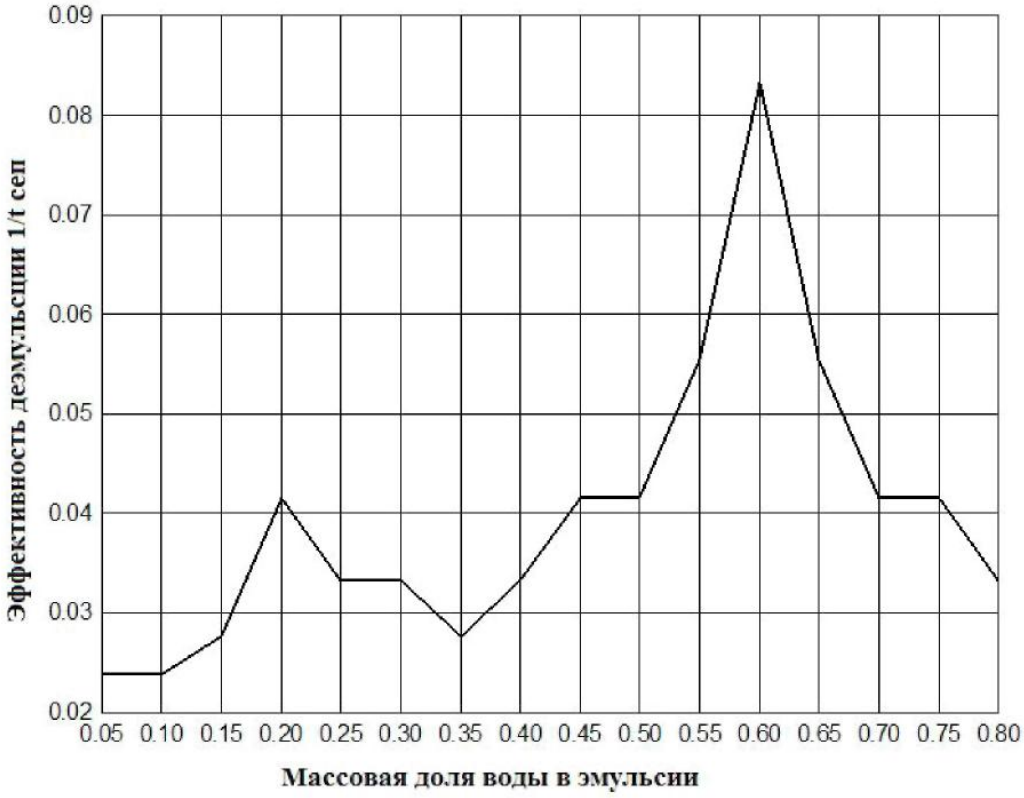


Рис.10. Зависимость эффективности деэмульсации от доли воды в эмульсии.

На рисунке 10 приведён график зависимости эффективности процесса деэмульсации от доли воды в эмульсии. На нём чётко видно, что наибольшая эффективность деэмульсации наблюдается вблизи значений массовой доли воды в эмульсии (0,2 и 0,6), соответствующих образованию описанных выше особых состояний структуры водонефтяных эмульсий.

ВЫВОДЫ

Обобщая изложенное, можно сделать вывод: в результате экспериментальных исследований производственных смесей сырая нефть-вода были обнаружены концентрации воды в эмульсии, при которых происходят заметные изменения структур дисперсной фазы. В частности, значение концентрации воды в эмульсии близкое к 40%, характеризуется минимальными значениями среднего диаметра капель и индекса полидисперсности, характеризующего ширину функции распределения капель. Величина межфазной поверхности увеличивается вместе с ростом концентрации воды в эмульсии. При достижении концентрации воды в нефти около 40%, рост прекращается и ее значение остается постоянно. Объяснением данного явления может являться наличие конечного содержания природных поверхностно-активных веществ растворенных в материнской нефти, которое может образовывать конечное значение межфазной поверхности. Все эти изменения структуры эмульсии являются причиной резких изменений термических свойств эмульсий, обнаруженных в нашей работе. В эмульсиях с концентрациями воды близкими к 20% и к 60% наблюдаются максимальные значения скорости нагрева и эффективности деэмульсации. А концентрация воды в эмульсии близкое к 40% является самым энергозатратным. Непосредственный практический вывод состоит в том, что поддержание доли воды в эмульсии вблизи значений 20% и 60% может обеспечить минимизацию энергетических затрат и ускорение процессов микроволновой деэмульсации.

Список использованной литературы:

1. Ю.В. Антипин, М.Д. Валеев, А.Ш. Сыртланов. Предотвращение осложнений при добыче обводненной нефти.- Уфа: Башк. кн. изд-во, 1987.-168 с., ил.
2. Д.Н. Левченко, Н.В. Бергштейн, А.Д.Худякова, Н.М. Николаева. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. М., Издательство «Химия», 1967 г. – 200с.
3. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение эмульсий. М., Недра, 1982. – 222 с.
4. Ю.Г.Фролов. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.,Химия,1982, 399 с., ил.
5. Р.З. Сафиева, Л.А. Магадова, Л.З. Климова, О.А. Борисова. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем. Под ред. проф. В.Н. Кошелева – М.: Изд. РГУ нефти и газа им.И.М.Губкина, 2001. - 60 с.
6. Ф. Шерман. Эмульсии. Л., Химия, 1972. – 448 с.
7. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. Изд. 5-е, стереотипное.-М.: Химия, 1978. 624 с., ил.
8. Г.А. Орлов, М.Ш. Кендис, В.Н. Глущенко. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. М.:Недра, 1991. – 224 с., ил.
9. Клейтон В. Эмульсии, их теория и технические применения, пер. с англ., М., 1950. - 679 с.
10. Гараев Т.К. Методы и устройства повышения эффективности СВЧ комплексов обработки нефтепродуктов. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. Казань 2004 год.
11. Шавшукова С.Ю. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. Уфа 2003 год.
12. Шайдаков В.В., Каштанова Л.Е., Емельянов А.В. Аппараты для воздействия на водонефтяные эмульсии магнитным полем. www.Laboratory.ru, сборник трудов по науке и технике.

13. Требин, Н.В.Чарыгин, Т.Н.Обухова. Нефти месторождений Советского Союза. – М.Недра, 1974, 422 с.
14. В.Г. Бабак. Эмульсии – гели, или двужидкостные пены. Получение, свойства, применение // Общемосковский семинар «Новейшие достижения в области науки о полимерах». ИНЭОС РАН, Москва 2002.
15. I.N. Evdokimov, N.Yu. Eliseev, V.A. Iktisanov. Excess density in oilfield water - crude oil dispersions // Journal of Colloid and Interface Science. 2005. V.285. Iss.2. P.795-803.
16. Д. Неппер. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами // М., Мир. 1986. С. 487.
17. J.N. Wilking, S.M. Graves, C.B. Chang, K. Meleson, M.Y. Lin, T.G. Mason. Dense Cluster Formation during Aggregation and Gelation of Attractive Slippery Nanoemulsion Droplets // Physical Review Letters. 2006. PRL 96**,** 015501.
18. И.Н.Евдокимов, Н.Ю.Елисеев, В.А.Иктисанов. Особенности формирования промежуточных слоёв в водонефтяных эмульсиях. ХТТМ 2005, №4, с 37-39.
19. Борисов С.И., Катеев М.В., Калинин Е.С., Калинина О.С., Мелошенко Н.П., Сорокин В.В. Механизм действия ПАВ как деэмульгаторов нефтяных эмульсий, Нефтяное хозяйство, №4 2004, с.74-77
20. Биэ Ж., Клэн Б., Лаланн П., Беллок А.-М., Ру Д Фриберг С, Лянь Ю.-Ч., Равви Дж., Линдман Б., Стильбе П., Зана Р., Лан Ж., Ланжевен Микроэмульсии: Структура и динамика: Пер. с англ./Под ред. С. М59 Фриберга и П. Ботореля. —М.: Мир, 1990.—320 с.
21. Космачева Т.Ф., Губайдулин Ф.Р. Особенности механизма действия деэмульгаторов при разрушении эмульсий, Нефтяное хозяйство, №12 2005, с.114
22. Лихтерова Н.М., Коваленко В.П., В.В.Лебедев В.В. Стабильность водных микроэмульсий в моторных топливах. ХТТМ, №4 2003, с.24-28
23. Bancroft, W.D. Theory of Emulsification. J. Phys. Chem. 1913, 17, 501.