

УДК 622.276.031:532.5
ББК 33.36
Р 32

Книга выпущена при содействии научно-производственной фирмы
“Ойл-Инжиниринг”

Р е ц е н з е н т ы: доктор хим. наук, член-корреспондент РАН
Ҷ.Ҳ. ҲАҲИҶО, , доктор физ.-мат. наук, член-корреспондент АН РБ,
академик РАЕН Ҷ.А. ҲАҲИҶО,

Ревизский Ю.В., Дыбленко В.П.
Р 32 Исследование и обоснование механизма нефтеотдачи пластов с
применением физических методов. – М.: ООО “Недра-
Бизнесцентр”, 2002. – 317 с.: ил.
ISBN 5-8365-0114-9

Методами диэлектрической спектроскопии, спинового зонда, квантовой статистики и теории поля изучен на разнообразных моделях остаточной нефти песчанников коллекторов физико-химический фактор механизма нефтеотдачи пластов с применением реагентов и их композиций. На основе полученных новых закономерностей для пластовых флюидов, являющихся дисперсными системами, созданы методики оценки нефтевытесняющей способности реагентов, идентификации физико-химических процессов и фазовых переходов, сопутствующих вытеснению нефти из пластов, определения изменений межмолекулярного взаимодействия в указанных флюидах, расчетов свойств смеси вода – нефть в порах коллекторов и др. Рассмотрена схема механизма нефтеотдачи пластов при использовании больших оторочек водных растворов реагентов и их композиций. Показано, что областью эффективно применения физико-химических методов являются только лишь обработки призабойной зоны продуктивных пластов. Разработаны и внедрены новые технологии ограничения притока воды и газа в скважины. Показана перспективность использования физических методов для решения проблемы нефтеотдачи пластов.

Для научных работников и специалистов нефтяной и газовой промышленности.

Revizskiy Yu.V., Dyblenko V.P.
Investigation and Basis for Oil Output Processes in Layers
Using Physical Methods.

The physical and chemical factors of oil output processes in layers with application of reagents and their compositions are studied by the methods of dielectric spectroscopy, spin probing, quantum statistics, and the theory of field using various models of residual oil in sandstone collectors. On the base of the new regularities obtained for layer fluids as dispersed systems, the methods are developed to estimate reagents' oil displacing ability, identify physical and chemical processes and phase conversions accompanying oil displacement from layers, determine changes in intermolecular interaction in the fluids mentioned, calculate the performance of water-oil mixture in collector's pores, etc. Consideration is given to the scheme of layer's oil output with using large border of water solution of reagents and their compositions. It is shown that physical and chemical methods can be efficiently used only for processing critical zones of productive layers. New technologies to limit inflow of water and gas in wells are developed and introduced in practice. The good promise for application of physical methods for solving problems in oil output of layers is demonstrated.

Recommended for specialists engaged in oil and gas industry.

ISBN 5-8365-0114-9

© Ю.В. Ревизский, В.П. Дыбленко, 2002
© Оформление.
ООО “Недра-Бизнесцентр”, 2002

ВВЕДЕНИЕ

Добыча нефти на месторождениях России осуществляется с искусственным поддержанием пластового давления путем нагнетания в разрабатываемый пласт воды. В 1988 г. в стране был достигнут ее максимальный уровень. На 1994 г. в России извлекалось нефти из продуктивных коллекторов около 12 % от мирового уровня. Бурное падение добычи нефти после достижения ее максимума составляло в среднем по 7,38 % в год. Средняя обводненность добываемой жидкости по стране превышает 81,3 %, самая высокая – свыше 90 % – в АНК “Башнефть”. Большинство уникальных и крупных месторождений в нефтяных регионах России находятся в поздней и конечной стадиях разработки. При самом высоком в мире запроектированном конечном коэффициенте нефтеотдачи в выработанных пластах старых месторождений остается нефти до 50 % и более [128].

Для снижения темпов падения добычи нефти в отрасли наряду с традиционными мероприятиями наращиваются объемы применения физико-химических методов повышения нефтеотдачи пластов. В нагнетаемую в пласт для поддержания пластового давления воду добавляются в небольших количествах химические соединения: поверхностно-активные вещества, щелочи, полимеры синтетического и биологического происхождения; композиции этих реагентов и др. Основная доля дополнительно добытой нефти по России – 76,9 % обеспечивается этими методами. В США ситуация другая – большая часть дополнительно добытой нефти (70 %) приходится на долю тепловых методов.

Исследование, разработка и практическое использование физико-химических методов повышения нефтеотдачи в нашей стране начато в начале 60-х годов прошлого века и связано с именами профессора Г.А. Бабаляна и его учеников. После 80-х годов была подвергнута научному сомнению состоятельность заводнения с реагентами этих методов, т.е. эффективность воздействия данных реагентов на запасы нефти в продуктивном коллекторе от точки нагнетания в пласт больших

оторочек водных растворов реагентов до точки отбора жидкости. До сих пор окончательно не установлена целесообразность применения больших оторочек водных растворов композиций реагентов (модификация метода), в частности, композиций на основе неионогенных поверхностно-активных веществ. В модифицированном методе подход к вытеснению нефти основан на механизме максимально возможного снижения межфазного натяжения между нефтью и водой.

В отличие от рассмотренных методов, направленных на увеличение коэффициента вытеснения нефти, в последнее десятилетие на приоритетные позиции выдвинулись методы, связанные с использованием реагентов осадкогелеобразующего действия, теоретически обеспечивающие увеличение охвата пласта заводнением, т.е. вытеснение нефти водой из менее проницаемых участков пласта (потокоотклоняющие технологии). В этом направлении активно работает школа академика РАН А.Т. Горбунова. Получены положительные результаты на ряде месторождений России от обработок призабойной зоны пласта по различным технологиям с использованием осадкогелеобразующих реагентов.

Применение таких реагентов за пределами призабойной зоны в межскважинном пространстве пласта представляется проблематичным. Этот вопрос находится в стадии изучения. Абстрагируясь от научной стороны данной проблемы, можно предположить, что после использования больших оторочек водных растворов осадкогелеобразующих реагентов в межскважинном пространстве нефтеносного пласта неизвлеченная из него нефть окажется заблокированной (погребенной) коллоидными осадками типа $\text{CaSiO}_3\downarrow$, $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$, сшитого полимерного состава (вязкоупругого состава) и др. В будущем – это может стать непреодолимым препятствием при доработке данных пластов с целью полного извлечения из них нефти. Этому аспекту проблемы не уделяется должного внимания.

К настоящему времени физико-химические основы применения активных химических агентов в целях вытеснения остаточной нефти слабо разработаны. По сравнению с начальным периодом практического применения физико-химических методов прогресс в этом направлении незначительный. Основные принципы применения реагентов этих методов остаются неизменными – для реагентов, направленных на увеличение коэффициента вытеснения нефти, – максимально возможное снижение межфазного натяжения на границе раздела нефти с водой; увеличение соотношения подвижностей нефти и воды –

для реагентов, предназначенных обеспечить увеличение охвата пласта заводнением. При существующем состоянии научной стороны проблемы – возможность реализации этих принципов в условиях природного нефтеносного коллектора не подвергается сомнению, хотя результаты опытно-промышленных испытаний больших оторочек водных растворов нефтевытесняющих реагентов свидетельствуют об обратном. Положение осложняется отсутствием общепринятой теории, позволяющей строго оценить возможный эффект от применения названных реагентов в конкретных геолого-физических условиях нефтяных месторождений.

Из краткого обзора состояния физико-химических методов следует, что механизм нефтеотдачи пластов с применением больших оторочек водных растворов нефтевытесняющих реагентов (композиций реагентов) недостаточно исследован и слабо обоснован. Из основных составляющих механизма нефтеотдачи при вытеснении нефти из пласта с использованием реагентов доминирующую роль играет физико-химический фактор. Гидродинамический и геологический факторы имеют второстепенное значение. Эти факторы влияют на величину эффекта по дополнительной добыче нефти, но если испытуемый реагент не способен вытеснять нефть в конкретных геолого-физических условиях нефтяного пласта, то не может быть и речи о каком-либо эффекте по дополнительной добыче нефти, разве только что об отрицательном.

Действующий комплекс лабораторных испытаний нефтевытесняющих реагентов включает в себя физико-химические исследования в условиях, далеких от пластовых, и гидродинамическое моделирование процесса вытеснения нефти на образцах горных пород из нефтеносного интервала пласта. При вытеснении нефти водой из моделей пласта (обычное заводнение) такие характеристики этого процесса, как коэффициент вытеснения нефти и кривые относительных фазовых проницаемостей нефти и воды для горной породы исследуемого пласта, как правило, подтверждаются практикой разработки месторождения в режиме заводнения. В пластовых условиях нефть и вода химически относительно инертные вещества. Поэтому при вытеснении нефти водой из горной породы основную роль в перестройке воды и нефти играют физические, а не химические процессы. Для подтверждения результатов лабораторных испытаний заводнения практикой разработки месторождения достаточно соблюдения гидродинамического подобия процесса вытеснения нефти водой в модели пласта и реальном продуктивном коллекторе, т.е. механизм нефте-

отдачи пласта при заводнении объясним в основном на уровне законов гидродинамики пористых сред.

При применении физико-химических методов повышения нефтеотдачи пластов установлено, что результаты прогнозирования по данным действующего комплекса лабораторных испытаний нефтевытесняющих реагентов – характеристик вытеснения нефти и возможности протекания в пласте физико-химических процессов типа адсорбции реагента на поверхности пор, внутрипластового эмульгирования нефти, солюбилизации нефти, химических реакций и других – часто не подтверждаются практикой разработки нефтяных месторождений. Можно заключить, что в общепринятой в настоящее время схеме механизма нефтеотдачи пластов с применением реагентов влияние на эффективность вытеснения нефти из пласта физико-химического фактора, т.е. физико-химического взаимодействия реагентов (композиций реагентов) во времени и пространстве с пластовой нефтью, связанной водой, поверхностью порового пространства и структурных изменений в вытесняющем агенте (водный раствор реагентов), происходящих в процессе вытеснения нефти, учитывается неадекватно по отношению к реальному процессу вытеснения нефти в реальном пласте.

В лабораторных условиях можно получить более надежные данные о механизме нефтеотдачи пластов при использовании нефтевытесняющих реагентов. Для этого необходимо реализовать подобие по степени структурирования насыщающих флюидов в модели нефтеносного пласта и в натуральном продуктивном коллекторе. Но эта задача относится к числу трудноразрешимых. В то же время, подсказывается путь экспериментального исследования механизма нефтеотдачи – использовать для этой цели коллоидно-дисперсное состояние насыщающих нефтяной коллектор флюидов (пластовая нефть и связанная вода), в том числе структурные изменения во времени вытесняющего нефть агента и подчинение законам неравновесной термодинамики флюидов в нефтеносном пласте (в частности, вблизи критического состояния вещества его физические свойства меняются скачкообразно). О подобных дисперсных системах имеется информация – определены изменения структуры и некоторые физические свойства, в том числе электрофизические, тонких прослоек и граничных слоев воды (Б.В. Дерягин с сотрудниками и др.); изучены структура и физико-механические свойства граничного слоя нефти (И.Л. Мархасин с сотрудниками). Из физических методов, входящих в комплекс петрофизических исследований, дают

информацию о надмолекулярных образованиях в дисперсных системах, физико-химических, релаксационных процессах и фазовых переходах в них методы радио- и электрорадиоспектроскопии и их разновидности. Диэлектрические свойства горных пород, насыщенных различными флюидами, в том числе с добавками нефтевытесняющих реагентов, других дисперсных систем успешно исследованы профессором Н.Н. Не-примеровым с учениками. Научные работы этой школы послужили одним из оснований для включения метода диэлектрической спектроскопии в число физических методов для исследования механизма нефтеотдачи пластов при применении нефтевытесняющих реагентов.

Влияние различных видов связанной воды на эффективность вытеснения нефти из горной породы с применением реагентов – недостаточно изученный вопрос. Известно, что одной из главных причин низкого извлечения нефти являются специфичные гидрофобные взаимодействия на поверхности горной породы в присутствии воды. В этих условиях связь между гидрофобными соединениями может возрастать в 500 раз и это взаимодействие носит эндотермический характер [104]. Взаимодействие нефти с пористыми средами является гидрофобным и изменение гидрофобных взаимодействий регулирует активность вытеснения нефти. В связи с этим, представляют интерес исследования методами теоретической физики, направленные на получение связи между различными формами воды и нефти в порах, выявление их связи с параметрами среды и внешними воздействиями.

Тема книги – применение физических методов для исследования и обоснования механизма нефтеотдачи пластов (его физико-химического фактора) при использовании больших оторочек водных растворов реагентов (композиций реагентов), физико-химических методов повышения нефтеотдачи.

Теоретические и лабораторные научные исследования по теме книги были начаты и выполнены в значительном объеме авторами во время их работы в НПО “Союзнефтеотдача” (НИИнефтеотдача). Позднее они были продолжены в научно-производственной фирме “Ойл-Инжиниринг”. Результаты проведенных исследований, относящиеся к определению нефтевытесняющей способности реагента, физико-химических процессов и фазовых переходов, сопутствующих вытеснению нефти из пласта, сопоставлялись с подобными, полученными другими исследователями по данным действующего комплекса лабораторных испытаний нефтевытесняющих реагентов, и с данными опытно-промышленных испытаний реагентов (компо-

зий реактивов) физико-химических методов на некоторых месторождениях России по эффективности извлечения нефти из пласта. Промысловые испытания и внедрение разработанных авторами книги технологических процессов осуществлялось успешно в ОАО “Татнефть”, АНК “Башнефть”, АО “Актобемунайгаз”. В настоящее время проводятся подготовительные работы еще в ряде нефтедобывающих регионов РФ.

Сформулированные в книге перспективы использования физических методов находятся в сфере идей основоположника техноэкогеофизики Президента РАН академика О.Л. Кузнецова по управляемому воздействию на геосреду (пласт) физическими полями с целью интенсификации добычи нефти и повышения нефтеотдачи.

За содействие в проведении всего комплекса работ авторы признательны и благодарны канд. геол.-минер. наук В.С. Асмоловскому, Л.В. Базекиной, А.Б. Баймурзину, доктору физ.-мат. наук Р.З. Бахтизину, канд. хим. наук И.И. Букину, доктору техн. наук М.Д. Валееву, Е.Ш. Васильевой, К.Х. Гайнуллину, канд. техн. наук И.М. Галлямову, канд. техн. наук О.Г. Гафурову, канд. физ.-мат. наук С.С. Гоц, канд. хим. наук Н.В. Давиденко, Р.А. Зайнутдинову, канд. физ.-мат. наук Ю.Ф. Зуеву, В.Я. Иванову, И.А. Исхакову, Н.Г. Камалову, Р.Н. Камалову, О.В. Каптелинину, М.Ш. Каюмову, канд. физ.-мат. наук И.П. Коломийцу, канд. техн. наук Р.С. Латыпову, А.С. Левченко, доктору геол.-минер. наук Е.В. Лозину, Ю.В. Лукьянову, А.П. Лысенкову, канд. хим. наук Т.Н. Максимовой, доктору техн. наук Р.А. Максудову, доктору техн. наук Е.Ю. Марчукову, Д.Р. Мурзагуловой, доктору геол.-минер. наук Р.Х. Муслимову, доктору физ.-мат. наук Р.И. Нигматулину, канд. техн. наук А.Г. Нугайбекову, канд. техн. наук Р.А. Нугайбекову, С.Л. Орловскому, Н.Н. Панферовой, канд. техн. наук И.Ф. Рахимкулову, Д.Н. Репину, М.Б. Сафиной, доктору техн. наук Э.М. Симкину, канд. геол.-минер. наук С.Н. Солоницину, М.М. Суфиярову, канд. физ.-мат. наук Б.К. Сушко, канд. техн. наук А.Ш. Сыртланову, канд. хим. наук А.Г. Телину, канд. техн. наук К.С. Фазлутдинову, доктору физ.-мат. наук В.Д. Федотову, канд. физ.-мат. наук Ю.Д. Фельдман, канд. физ.-мат. наук В.И. Фролову, доктору техн. наук А.Я. Хавкину, канд. техн. наук В.С. Хакимову, К.Г. Хакимуллину, доктору техн. наук М.М. Хасанову, доктору геол.-минер. наук Р.С. Хисамову, канд. техн. наук Р.Я. Шарифуллину, доктору техн. наук Д.М. Шейх-Али.

ÉÎ‡, ‡ 1

î àáàóöëääàö àöí éÑõ

Ñü àëëãöÑéÇÄç àü àöï Äç àááÄ

çöî íöéíÑÄóà èãÄëí éÇ

Применение разнообразных химических реагентов и их композиций для интенсификации добычи нефти и повышения нефтеотдачи основано на изменении ими гидродинамических характеристик пластовых флюидов и пористой среды продуктивного коллектора [119]. Соответственно использование реагентов физико-химических методов повышения нефтеотдачи (далее ФХ-методы), представленных микроэмульсиями, щелочами, водорастворимыми неионогенными поверхностно-активными веществами (НПАВ), анионактивными ПАВ, синтетическими и биологическими полимерами, их разнообразными композициями, базируется на способности реагентов уменьшать межфазное натяжение на границе раздела нефти с водой, улучшении избирательного смачивания нефтеносных пород водой, инициировании внутрипластового эмульгирования нефти, увеличении соотношения подвижностей нефти и воды. Эффективность применения таких реагентов ограничивается их скоростью поступательной диффузии из вытесняющего раствора в нефтяную и водную фазы и адсорбцией на поверхности пор [69]. Существующий комплекс лабораторных испытаний нефтевытесняющих реагентов, в основу которого положено гидродинамическое моделирование процесса вытеснения нефти на образцах горных пород и определение его элементарных актов (межфазное натяжение, краевой угол смачивания, адсорбция, реологические свойства и др.), формально отражает приведенную схему механизма нефтеотдачи пластов с применением реагентов ФХ-методов.

Если эффект от использования реагентов ФХ-методов в разнообразных технологиях восстановления и повышения продуктивности добывающих скважин, водонизации пластов в основном оценивается как положительный [68, 119], то оценка

эффективности применения больших оторочек низкоконцентрированных, высококонцентрированных водных растворов этих реагентов и их композиций с целью повышения нефтеотдачи пласта по данным существующего комплекса лабораторных испытаний реагентов часто не подтверждается практикой разработки нефтяных месторождений [11]. Из этого следует, что физико-химический механизм взаимодействия водного раствора реагентов с пластовыми флюидами и пористой средой продуктивного коллектора существенно различается в призабойной зоне пласта (ПЗП) и за ее пределами, т.е. в межскважинном пространстве. В пределах ПЗП вытесняющий нефть водный раствор ведет себя еще как свободная жидкость (процессы его структурирования находятся в зачаточном состоянии). Это является основной причиной достоверности прогноза о вытесняющей способности реагента (композиции реагентов) по данным комплекса лабораторных испытаний только для ПЗП.

Процесс вытеснения нефти водой и водными растворами реагентов описывается механистическими моделями двухфазной фильтрации типа Баклея – Леверетта, Раппорта – Лиса и их модификациями, основанными на обобщенном законе Дарси. В модели Раппорта – Лиса учитывается капиллярный гистерезис (зависимость вида функций капиллярного давления от того, какая из фаз, более смачивающая или менее смачивающая, является вытесняющей). В основу моделей заложены зависимости относительных фазовых проницаемостей только от насыщенности, т.е. доли порового пространства, занятого одной из фаз (например, водонасыщенности, если изучается совместное движение нефти и воды). Каждая из фаз движется по своей системе поровых каналов и взаимодействует с другой фазой только как с твердым скелетом. Учет капиллярных сил в модели Раппорта – Лиса приводит к изменению относительно модели Баклея – Леверетта распределения водонасыщенности на фронте вытеснения (стабилизированная зона), сохраняя значение нефтеотдачи [116].

Расчет нефтеотдачи на базе механистических моделей с использованием экспериментально определенных на моделях нефтеносных пластов относительных фазовых проницаемостей давал близкое совпадение расчетных и фактических данных только для обычного заводнения в благоприятных геолого-физических условиях продуктивных коллекторов. Переход к воздействию на пласт водными растворами реагентов и коллекторам с малой проницаемостью привел к тому, что из-за слабых представлений о физико-химических основах процесса

многофазной фильтрации в пористой среде, нефтеотдачу стали определять с использованием различных модификаций вида фазовых проницаемостей [116], недостаточно физически обоснованных. В работе [3] для расчета технологических параметров при различных режимах вытеснения нефти водой рекомендуют использование фазовых проницаемостей, рассчитанных по предложенным перколяционным моделям, как более адекватно отражающим микронеоднородность пористой среды. Поскольку при решении данной задачи просматривается гидродинамический подход, при котором процесс вытеснения нефти водой из пористой среды исследуется на базе механики сплошных сред, то следует ожидать низкой достоверности определения фазовых проницаемостей по перколяционным моделям для случая вытеснения нефти водными растворами реагентов.

Большая роль капиллярных сил и связанных с ними эффектов при вытеснении нефти водой отмечается в рамках механистических моделей. Фазовая проницаемость зависит от связанных объемов фильтрующихся фаз. В то же время, сравнение капиллярных и гидродинамических сил, проведенное на длине характерного расстояния между скважинами, позволило сделать вывод о возможности пренебрежения капиллярными силами при гидродинамическом анализе разработки нефтяных месторождений. Учет этих сил позволяет только уточнить структуру фронта вытеснения [116]. Критика концепции фазовых проницаемостей приведена также в работе [133]. Экспериментально определенные относительные фазовые проницаемости пористой среды межскважинного пространства для нефти и воды при вытеснении нефти водными растворами реагентов ФХ-методов существенно отличаются от истинных и, как уже отмечалось, более достоверно характеризуют призабойную зону пласта.

Применение при разработке нефтяных месторождений (особенно в осложненных геолого-физических условиях) реагентов ФХ-методов требует уделить внимание физико-химической гидродинамике процессов вытеснения нефти. Физико-химический подход рассматривает процессы в пористых телах на основе представлений о дисперсном состоянии пористых тел, которое и определяет специфику и механизм массообменных процессов [116, 124]. Этот подход базируется на анализе физико-химических и микрогидродинамических процессов переноса газа, жидкостей и их паров в поровом пространстве. Действующее здесь поле поверхностных сил не только изменяет свойства флюида, но и влияет на кинетику

массообменных процессов. В свою очередь, зависимость сил, действующих между частицами пористого тела от состояния флюида приводит к тому, что в ходе процессов переноса может меняться пористая структура [116]. Академиком РАЕН А.Я. Хавкиным было сформулировано представление о многофазной фильтрации в пористой среде, заключающееся в том, что при вытеснении нефти из пласта путем нагнетания в него водного раствора нефть диспергируется на отдельные части, распределение которых по размерам определяется капиллярным гистерезисом в системе нефть – вода – порода. Вытесняемая фаза движется поэлементно в виде системы элементов разного размера, что позволяет вытесняющей фазе проникать между элементами вытесняемой. Данная закономерность была названа моделью DISPO.

Моделью DISPO схематично достоверно описывается процесс многофазной фильтрации вытеснения нефти водой от точки ее нагнетания до точки отбора жидкости и водными растворами реагентов ФХ-методов в призабойной зоне пласта. Достаточно спорным является положение, что добавка поверхностно-активных реагентов в вытесняющую нефть воду вызовет более тонкое диспергирование по сравнению с водой движущихся в межскважинном пространстве пласта элементов вытесняемой нефти с уменьшением их размеров кратно изменению капиллярных сил. В силу известных технических, методических да и научных затруднений достоверно не установлена способность реагентов инициировать внутрипластовое эмульгирование (диспергирование) нефти как лабораторными, так и промысловыми экспериментами и именно в условиях межскважинного пространства пласта. Имеющаяся научная информация ставит под сомнение существование такого процесса. Известно, что дальнедействующие поверхностные силы [29], влияние которых не ограничено монослоем, а распространяется на десятки и сотни прилегающих к поверхностям (поверхности порового пространства и нефти в нем) слоев молекул, ответственны за создание граничного слоя воды на поверхности углеводородной жидкости (нефти), имеющего по теории “айсберга” структуру, подобную льду [126], и граничного слоя воды на поверхности породы (связанная вода). Поскольку из всех составляющих связанной воды адсорбированный поверхностью горной породы слой воды обладает аномальными физико-механическими свойствами [41], а слой воды на поверхности нефти находится под воздействием полей поверхностных сил горной породы и нефти, то эти слои близки по своей структуре к твердому телу (точнее к

конденсационно-кристаллизационным структурам) [115, 119]. При движении водного раствора в пласте с течением времени в результате действия поверхностных сил породы и нефти и межфазных взаимодействий он переходит в состояние, при котором увеличивается его степень структурирования, т.е. по структурно-механическим свойствам он сближается с остаточной нефтью и связанной водой. Этот переход совершается в пределах ПЗП, поскольку, как уже упоминалось, эффект от обработок ПЗП известными реагентами является положительным (в пределах ПЗП водный раствор ведет себя в основном как свободная жидкость). В процессе вытеснения нефти в межскважинном пространстве пласта водным раствором реагента скорость диффузии реагента из данного раствора в области контакта с подвижной частью пластовой нефти и поверхностью горной породы уменьшается сложным образом в пространстве и времени. Это связано с тем, что прослойка воды на контакте имеет структуру, близкую к конденсационно-кристаллизационной и неоднородную по степени структурирования по диаметру пор. Для наиболее высокомолекулярных фракций реагентов типа НПАВ и полимеров скорость диффузии в данных условиях становится незначительной (коэффициент молекулярной диффузии в жидкостях имеет величину порядка 10^{-5} см²/с, в твердых телах 10^{-10} – 10^{-20} см²/с) [115].

В результате на указанных границах раздела фаз концентрация реагента недостаточна для того, чтобы он мог конкурировать по поверхностной активности с активными компонентами нефти, увеличивать смачиваемость породы водой и вызывать внутрипластовое эмульгирование нефти [73].

Таким образом, по отношению к вытеснению нефти водой при добавке в нее реагентов отступающий и наступающий краевые углы смачивания и межфазные натяжения на отступающей и наступающей частях движущегося в межскважинном пространстве пласта элемента нефти не изменяются, т.е. эффективность макродиспергирования нефти не повышается и соответственно не изменяется нефтеотдача при нагнетании в пласт для вытеснения нефти больших оторочек водных растворов реагентов.

Существующими моделями многофазной фильтрации нефти с привлечением для расчетов экспериментальных данных действующего комплекса лабораторных испытаний нефтевытесняющих реагентов [69] удовлетворительно описываются процессы вытеснения нефти водой от точки нагнетания до точки отбора жидкости из пласта и водными растворами реагентов в

пределах ПЗП. Неэффективность прогнозирования нефтеотдачи в межскважинном пространстве пласта при вытеснении из него нефти водными растворами реагентов по данным имеющегося комплекса лабораторных испытаний обусловлена следующими причинами [36, 74, 75]:

физико-химические параметры, характеризующие элементарные акты процесса вытеснения нефти, определяют в условиях, резко отличающихся от пластовых;

при определении фазовых проницаемостей с использованием моделей нефтеносного пласта отсутствует подобие по степени структурирования насыщающих флюидов в модели пласта и реальных условиях;

нагнетаемые в продуктивный коллектор нефтевытесняющие агенты с течением времени переходят в нем в более структурированное состояние.

Относительно случая вытеснения нефти водой – при воздействии раствором реагента на модель пласта из нее вытесняется масса извлекаемой нефти, неэквивалентная добываемой из реального пласта, в основном, вследствие несоответствия видов и концентрации простейших ассоциатов нефти в модели пласта и натуре [74, 75].

Поскольку онтогенез нефтегазовых месторождений протекал определенный геологический период, то добиться подобия по степени структурирования насыщающих флюидов в модели пласта и природном коллекторе нефти представляется трудноразрешимой задачей, в частности, из-за фактора времени. В равной мере это относится и к моделям пласта на основе горных пород с естественной водо- и нефтенасыщенностью. Общеизвестно, что при отборе кернового материала из продуктивного интервала и дальнейшей его подготовке для проведения гидродинамического моделирования процесса вытеснения нефти происходят значительные изменения надмолекулярной структуры пластовых флюидов и структуры порового пространства – зачастую необратимые. Фактор времени определяется устойчивостью горной породы, пластовой нефти, связанной воды, являющихся дисперсными системами, причем составляющие граничных слоев воды и нефти (молекулярные агрегаты – коллоидные частицы) – наиболее тонкодисперсные частицы, в объеме поры – частицы нефти и воды более грубодисперсные [30, 51]. При резком изменении термодинамических условий (без учета потери углеводородов) при отборе керна и его подготовке к моделированию следует ожидать потери устойчивости коллоидов (дисперсных систем) из-за расслоения (коацервация или образование периодической струк-

туры – типа жидкокристаллической); старения (изменение распределения частиц по размерам за счет диффузионных процессов перехода молекул от одних частиц к другим, обычно более крупным) и коагуляции тонкодисперсных коллоидных частиц (агрегации и дезагрегации, идущих или параллельно или последовательно) [30]. Для перевода модели в состояние, близкое к пластовому, потребуется время, труднопрогнозируемое по величине (даже в идеальном случае – произошедшие в модели пласта изменения являются обратимыми).

В свете изложенного, исследование механизма нефтеотдачи путем гидродинамического моделирования процесса вытеснения нефти водными растворами реагентов является не лучшим методом решения этой проблемы.

Достаточно очевидно, что при многофазной фильтрации с использованием реагентов доминирующий фактор (ответственный за повышение нефтеотдачи) – физико-химический, а не гидродинамический. Проще говоря, величина нефтеотдачи при вытеснении нефти растворами реагентов определяется эффективностью взаимодействия реагента с дисперсными системами, какими являются пластовая нефть, связанная вода и горная порода, высокая степень структурирования которых (флюидов) и повышение степени структурирования вытесняющего агента в процессе фильтрации, снижают эффективность этого взаимодействия.

С этой точки зрения, исследования механизма нефтеотдачи следует проводить в статике, а не в динамике, на моделях остаточной нефти после вытеснения нефти из образцов горных пород водой и исследуемым раствором реагента. С помощью подобранных физических методов устанавливают вид коллоидных частиц пластовой нефти, преимущественно вытесняющихся из реального пласта, по разнице их числа после вытеснения нефти водой и раствором реагента оценивают его вытесняющую способность, затем определяют виды физико-химических процессов, сопутствующих вытеснению нефти с помощью реагента; фазовые переходы в пластовых флюидах; изменение физико-механических свойств остаточной нефти и связанной воды; виды коллоидных частиц, составляющих подвижные части остаточной нефти и связанной воды; изменение локальной вязкости подвижных составляющих остаточной нефти и связанной воды и энергии межмолекулярного взаимодействия в них. Полученная информация позволяет не только более надежно и достоверно объяснить механизм нефтеотдачи при вытеснении нефти из пласта большими оторочками водных растворов реагентов, но и детализировать его (вскрыть

новые закономерности) при интерпретации полученных данных на основе теории устойчивости дисперсных систем и тонких пленок (граничных слоев жидкостей) [29, 30] и результатов экспериментальных исследований фазовых переходов и критических явлений в лиотропных жидких кристаллах, мицеллярных и полимерных растворах, микроэмульсиях, переходов в поверхностных слоях жидкостей, приводящих к изменению характера смачивания, и др. [4]. Следовательно, выбор физических методов изучения моделей остаточной нефти обусловлен двумя факторами:

метод позволяет получить информацию о структуре слабополярных и полярных веществ, о механизмах релаксации и поляризации элементарных составляющих эту структуру (молекул, коллоидных частиц) в ходе теплового движения;

наличием информации о физических свойствах (в первую очередь электрофизических и дисперсных) связанной воды, горной породы продуктивного коллектора, пластовой и извлекаемой нефти.

1.1. Обычная вода (свободная вода) изучается более интенсивно, чем другие жидкости, но ее микроскопические свойства остаются до сих пор плохо понятыми. Эти трудности связаны с водородными связями. До сих пор не определились – является вода континуумом или смесью. Роль полигонов из молекул воды не убывает с ростом их размеров, и концентрация полигонов относительно их полного возможного числа равна 0,5–0,7. У воды структура кристаллической и жидкой фаз полностью обусловлена тетраэдрическими водородными связями. Проблема связанной воды в различных системах (биосистемы, горные породы и др.) различных уровней иерархической организации существует. В последнее время гидратация рассматривается как динамический процесс. Отсутствие знаний о молекулярной природе упорядоченной воды препятствует развитию динамического подхода. Из эксперимента известно, что молекула воды в жидкой фазе имеет 2,6 водородных связей (во льду их – 4). Это означает, что можно построить структуру жидкой воды в виде набора изогнутых полос (цепочек), взаимодействующих друг с другом редкими водородными связями. Отдельная полоса строится в виде набора фрагментов из двух молекул воды (адекватно полимерной цепочке). При понижении температуры все водородные связи оказываются задействованными, це-

почка выпрямляется и совпадает с осью Z (преимущественное направление по длине цепочки). Такой моделью объясняются многие микроскопические свойства воды. Из нее следует, что объемная вода (свободная) появляется при размерах порядка 5 нм, кластеры существуют, их характерные размеры около 20 молекул в линию (3–4 мкм), а перенос протонов происходит путем последовательного переворота части молекул воды. Также объясняется слоистая структура воды со слоями 1–2 нм и факт обладания водой свойств жидкого кристалла. Диэлектрическая проницаемость воды зависит от кластеров с ориентированными в одну сторону диполями и размеров переходной области при вращении вокруг оси Z полосы [66].

Дистиллированная вода является диэлектриком с низкочастотной удельной электропроводностью $\sigma = 10^{-8} + 10^{-6}$ См/м [76]. Ее статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon_s = 81$ [112], а вакуумный дипольный момент ее молекул $\mu_v = (6,13 \pm 0,026) \cdot 10^{-12}$ Кл·м [125]. Связь между μ_v и дипольным моментом молекулы в жидкости μ выражается через соотношение [114]:

$$\mu_v = 3\mu / (n^2 + 2), \quad (1.1)$$

где n – показатель преломления жидкости.

По теории Кирквуда температурная зависимость ϵ_s для воды подчиняется приближенному уравнению [114]:

$$\epsilon_s = 19000 / T, \quad (1.2)$$

где T – температура по шкале Кельвина.

Данные вычислений по формуле (1.2) величин ϵ_s удовлетворительно совпадают с экспериментальными результатами [114].

Г. Фрелихом было отмечено отсутствие удовлетворительной теоретической трактовки частотной зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' воды [114].

По экспериментальным данным для воды область снижения ϵ' начинается с частоты электромагнитного поля $f = 3 \cdot 10^9$ Гц [141], диэлектрические потери минимальны в более низкочастотном диапазоне.

Время релаксации молекул свободной воды τ описывается моделью Дебая – Стокса, применимость ее объясняется сильной взаимосвязью трансляционного и ориентационного движений молекул воды [130].

По данным различных источников время релаксации моле-

кул воды $\tau = 10^{-10} \div 10^{-11}$ с [117] и $9,1 \cdot 10^{-12}$ с [125]. Частота максимального диэлектрического поглощения по данным работы [136] составляет для обычной воды $1,8 \cdot 10^{-10}$ Гц.

На процесс мицеллообразования в водных растворах существенно влияет структура воды, которая способствует выталкиванию углеводородных радикалов из раствора; одновременно частично разрушается структура самой воды [115]. Исследования (в том числе и электрофизических свойств), посвященные воздействию ПАВ на структуру свободной воды, крайне малочисленны. Известно, что стабилизация структуры воды осуществляется за счет внедрения катионов ПАВ в пустоты ее ажурного каркаса [123]. Мицеллы отличаются от ассоциатов и флуктуаций концентрации границей, отделяющей мицеллу от окружающей среды, имеющей свойства поверхностного слоя, и относительно большой кинетической устойчивостью. Мицеллообразование коллоидных ПАВ в водных растворах при переходе критической концентрации мицеллообразования (ККМ) трактуется как фазовый переход второго рода с возможным сопровождением скачка теплоемкости [40]. Мицеллообразование обратимо, а мицеллы являются термодинамически устойчивыми надмолекулярными образованиями. При концентрации коллоидного ПАВ в водном растворе, превышающей несколько ККМ, образуются сферические мицеллы (мицеллы Гартли) диаметром, равным удвоенной длине молекулы ПАВ, и количеством молекул от 20 до 100. С повышением температуры размер мицелл НПАВ постепенно увеличивается. С ростом концентрации НПАВ мицеллярный раствор проходит ряд равновесных состояний, характеризующихся определенным числом агрегации, размером и формой мицелл. Сферические мицеллы взаимодействуют между собой и принимают цилиндрическую, дискообразную, палочкообразную, пластинчатую (мицеллы Мак-Бена) форму. При 10–50 ККМ мицеллярная структура водных растворов многих НПАВ резко изменяется. Молекулы НПАВ принимают цепочечную ориентацию и вместе с молекулами растворителя (воды) способны образовывать жидкокристаллическую структуру (схожую с лиотропным жидким кристаллом). Последняя стадия – образование гелеобразной структуры и твердого кристаллического НПАВ. В растворах коллоидных ПАВ количество вещества в мицеллярной форме может во много раз превышать его количество в молекулярном состоянии. Эти формы находятся в динамическом равновесии [67].

Большинство искусственных и природных эмульсий являются микрогетерогенными, термодинамически неустойчивыми системами [115]. Агрегативная устойчивость эмульсий объясня-

ется наличием в нефтях асфальто-смолистых компонентов. Стабилизаторами эмульсии также могут быть парафин и механические примеси, роль которых в повышении устойчивости эмульсий не ясна. Толщина защитного слоя (бронирующей оболочки) капель воды в эмульсии лежит в пределах 20–50 нм. Защитные слои являются многослойными рыхлыми образованиями. Размер коллоидных частиц асфальтенов в слоях порядка 5 нм. Размеры частиц смол в них значительно меньше [117].

В диапазоне частот электромагнитного поля от $5 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^6$ Гц при температурах 301–305 К были измерены спектры комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* водонефтяных эмульсий. Величина ϵ^* задается соотношением [6]:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon' + \sigma / i\omega\epsilon_0, \quad (1.3)$$

где i – мнимая единица, равная $\sqrt{-1}$; ω – круговая частота, равная $2\pi f$; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Эмульсии были приготовлены на основе дистиллированной воды, легкой грозненской и тяжелых кара-чухорской и сангальской нефтей. Спектры ϵ^* эмульсий на плоскости $\epsilon'' - \epsilon'$ имели вид диаграмм Коул – Коула и соответственно описывались модифицированным уравнением Дебая [6]:

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}], \quad (1.4)$$

где ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость; α – параметр, характеризующий ширину спектра времен релаксации ($0 \leq \alpha \leq 1$).

Дисперсия ϵ' (определяется величиной $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ довольно четко проявляется на эмульсиях легкой нефти, в то время как в эмульсиях тяжелых нефтей с тем же содержанием воды она мала и становится значительной только при больших влагосодержаниях. Это можно объяснить как наличием в тяжелой нефти асфальтенов и смол, создающих прочный диффузный слой, изменяющий условия поляризации на границе капелек дисперсной фазы, так и возможностью образования в более легких нефтях агрегатов частиц – флокул, существенно увеличивающих диэлектрическую проницаемость системы “вода – нефть”. Отмечено, что дисперсия $\Delta\epsilon$ также существенно зависит от дисперсности эмульсии. Опыты с эмульсией с равным объемным содержанием в ней воды и нефти показали, что с

ростом содержания солей в водной фазе максимум ϵ'' смещается в сторону более высоких частот [43]. Ввиду сложности теоретической интерпретации, в концентрированных эмульсиях с проводящей дисперсной фазой не рассматривается авторами влияние двойного электрического слоя на поверхности частиц [31]. По-видимому, часть противоречий в интерпретации рассмотренных явлений снимаются, если принять во внимание существование граничного с бронирующей оболочкой слоя воды, поскольку диэлектрическая дисперсия свободной воды в исследованном диапазоне частот не наблюдается. Естественно, что при увеличении влагосодержания дисперсия $\Delta\epsilon$ становится значительной – увеличивается количество связанной воды, характеризующейся диэлектрической дисперсией в данном диапазоне частот.

Стабилизации микрогетерогенных эмульсий способствует самопроизвольное образование микроэмульсий вокруг частиц. Микроэмульсии (размер частиц 10–100 нм) образуются вследствие турбулентности в приповерхностных слоях частиц основной эмульсии. Слои капелек микроэмульсии выступают в роли структурно-механического барьера, замедляющего коагуляцию основной эмульсии [115].

Микроэмульсии являются метастабильными системами. В отличие от мицелл микроэмульсии в принципе термодинамически неустойчивы. На практике отличить мицеллярные системы от микроэмульсий не всегда просто. К тому же они могут сосуществовать. Не существует резкой границы перехода от микроэмульсии к мицеллярным растворам [40].

Искусственная микроэмульсия состоит из углеводородной жидкости (нефть), воды, ПАВ и стабилизатора (обычно спирты). Она просто состоит из “набухших” мицелл: капли нефти в воде или наоборот. Граница раздела “нефть – вода” насыщена молекулами ПАВ и стабилизатора. По предложению Шульмана основная роль ПАВ и стабилизатора заключается в уменьшении межфазного натяжения до нуля. Микроэмульсия образуется спонтанно [136]. Спектры ϵ^* прямой и обратной микроэмульсий, полученных смешением воды, толуола, натрийдодецилсульфата и бутанола-1 в соответствующих соотношениях, были измерены методами временной диэлектрической спектроскопии в диапазоне частот электромагнитного поля от $1 \cdot 10^7$ до $3 \cdot 10^9$ Гц и объемного резонатора в микроволновой области на частотах $3,9 \cdot 10^9$ и $1,5 \cdot 10^{10}$ Гц при температуре 298 К [136]. Две области релаксации четко отмечаются на дисперсионных кривых ϵ' и ϵ'' микроэмульсии “нефть – вода”. Первая релаксация (условно низкочастотная) относится к ми-

кроэмульсии, а вторая к непрерывной фазе (вода). На дисперсионных кривых микроэмульсии “вода – нефть” первая релаксация четко очерчена, вторая не такая четкая как в случае прямой микроэмульсии. Это легко объяснимо, поскольку вода в микроэмульсии “вода – нефть” не в таком обильном количестве как в микроэмульсии “нефть – вода”. Оба типа микроэмульсии показывают диэлектрическое поглощение на частоте приблизительно $1 \cdot 10^9$ Гц, которое относится к поверхностному слою капель. Из-за отсутствия молекулярной диэлектрической теории межфазных ионных и дипольных областей, анализ, проведенный по упрощенной модели, показал, что в обоих случаях релаксация дипольного происхождения, вероятно, смеси связанной воды и гидроксильных групп бутанола-1, а не диффузии поверхностных ионов. Эти экспериментальные данные и объяснения к ним в некоторых аспектах аналогичны данным и их толкованиям для микроэмульсий “нефть – вода” при частотах от $1 \cdot 10^9$ до $1,5 \cdot 10^{10}$ Гц с неионогенными [139] и ионогенными ПАВ [138], но в других аспектах имеют отличие.

В синтетических и стеклянных мембранах для ультраочистки воды последняя существует в виде тонкой (порядка 1–1,5 нм) жидкокристаллической формы, выстилающей поры мембраны. Эта квазидвумерная структура довольно устойчива. Объемная вода появляется в порах размером большим, чем 5 нм [66].

Термодинамические свойства полимолекулярных жидких прослоек, зависящие от дальнедействующих сил, порождающих различные слагающие расклинивающего давления – их основной термодинамической характеристики, лежат в основе теории устойчивости коллоидов. Структурная составляющая расклинивающего давления (структурная сила) ответственна за существование особой структуры граничных слоев полярных жидкостей [29, 30]. На предельно гидрофилизированной поверхности кварца толщина адсорбционных пленок воды может достигать 27 нм [149]. Толщина граничных слоев воды в тонких порах глин, силикагелей и пористых стекол приближается к величине 10 нм. Тонкие прослойки воды в Намонтмориллоните характеризуются пониженной статической диэлектрической проницаемостью. Так, для прослоек толщиной 5–8 нм $\epsilon_s = 23 \div 25$, что много ниже объемных значений для воды. Повышение температуры и концентрации солей в воде ведет к росту ϵ_s тонких прослоек, приближая их состояние к объемному. Для прослоек воды толщиной 1,5–0,8 нм в монтмориллоните величина ϵ_s составляет 35–40. Значения ϵ_s снижались до 3–4 при утончении прослоек до 0,5–0,6 нм. Ве-

величина ϵ_s воды, заполняющей тонкие поры силикагелей, составляет 40 для образцов со средним радиусом пор, равным 4 нм, и $\epsilon_s = 24$ при радиусе пор 1,3 нм [29].

В капиллярно-пористых водно-силикатных дисперсных материалах вода характеризуется аномальными свойствами – повышенной плотностью (1,2–1,3 г/см³) и пониженной диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_s = 2\div 5$). Прослойки такой воды являются наиболее слабым звеном в объеме структуры данных материалов – именно по ним и происходит ее разрушение [127].

Пониженная растворяющая способность воды граничного слоя для ряда веществ (сахароза, глюкоза, некоторые спирты и др.) объясняется особыми структурными свойствами данных прослоек, а эти вещества используются для определения количества связанной воды в дисперсных системах [29].

Свойства адсорбционных монослоев не рассматриваются в рамках теории устойчивости тонких пленок, так как затруднительно не только пользоваться понятием толщины прослойки, но и корректно сравнивать физические свойства таких двумерных структур со свойствами жидкостей в объеме [29]. Вид диэлектрической дисперсии, обусловленный адсорбированной водой на наиболее упорядоченных надмолекулярных структурах некоторых дисперсных систем, подчиняется правилу m -й степени, выражаемому формулой [118]:

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = A(i\omega)^{-m}, \quad (1.5)$$

где A и m – эмпирические параметры ($1 > m > 0$). Величина m примерно обратно пропорциональна содержанию дисперсной фазы в дисперсной системе. Такого рода релаксации существуют в узких и широких частотных интервалах диэлектрического спектра. Поскольку в них не входит время релаксации τ в явном виде, они ограниченно подчиняются теории Дебая, где устанавливается связь между макро- и микросвойствами полярных диэлектриков [6, 114].

Взаимодействие полярной жидкости (например, воды) с поверхностью твердого тела затрудняет ориентацию полярных молекул под влиянием электромагнитного поля, что должно проявиться в снижении ϵ' жидкости в гидратном или, в общем случае, сольватном слое дисперсной частицы по сравнению с ее объемным значением. Теоретические представления поляризационных и релаксационных свойств гидратного слоя затруднены. С появлением теории Духина – Шилова эффект гигантской низкочастотной диэлектрической дисперсии может быть положен в основу разработки принципиально новых ди-

электрических методов изучения диффузного двойного слоя коллоидных частиц и макроионов (полиэлектролиты), а также их граничного слоя (полимолекулярного сольватного слоя). Свойства коллоидных систем, представляющих надмолекулярные структуры (граничный слой), проявляются в закономерностях взаимодействия системы с переменным электромагнитным полем в диапазоне частот 10^2 – 10^7 Гц [31].

В этом диапазоне частот по спектрам ϵ^* был выявлен граничный слой нитробензола в дисперсной системе “нитробензол – активный кремнезем” [108].

Для дисперсных систем “силикагель различных марок – вода” были исследованы спектры ϵ^* в диапазоне частот от $2 \cdot 10$ до $1,72 \cdot 10^{10}$ Гц в температурном интервале 190–360 К. Обезвоженные при температуре 570 К образцы силикагелей не показывали дисперсии ϵ^* . Максимально задаваемая концентрация связанной поверхностью силикагеля воды $\#_m$ равнялась 5–7 $\#$ ($\#$ – количество воды, соответствующее монослою покрытия поверхности твердого тела). При увлажнении появляется область дисперсии ϵ^* на частотах $\sim 10^{10}$ Гц. При влажностях $\ddot{A}_m \sim 0,8 \div 1,3$ резко появляется область дисперсии ϵ^* на частотах $\sim 10^3$ – 10^8 Гц и при дальнейшем увлажнении сдвигается в сторону высоких частот, незначительно изменяя значение максимума фактора диэлектрических потерь ϵ'' . Частотный интервал этой области примерно совпадает с интервалом частот для граничного слоя воды (10^2 – 10^7 Гц). Обе области описываются модифицированным уравнением Дебая (1.4). Для обеих областей дисперсии были определены наивероятнейшие времена диэлектрической релаксации τ . Зависимости τ от обратной температуры подчинялись уравнению типа Аррениуса [6]:

$$\tau = \tau_0 \exp [U_a / (RT)], \quad (1.6)$$

где τ_0 – период колебаний диполей вблизи положения равновесия; U_a – энергия активации диэлектрической релаксации; R – универсальная газовая постоянная. Для высокочастотной области дисперсии в случае $\#_m = 1$ $T = 293$ К было установлено, что значения τ и коэффициента диффузии молекул воды поверхностного слоя близки к соответствующим значениям для свободной воды, а определенные, исходя из соотношения (1.6), значения энергии активации значительно превышали величину U_a для свободной воды. Это подтверждает твердоподобную структуру воды связанной поверхностью силикагеля. Поверхность твердого тела приводит к изменению свойств связанной воды на расстояниях порядка 1–1,5 нм, причем зона влияния

поверхности увеличивается с увеличением диаметра пор. При влажности $\beta_m \sim 1,1$ время релаксации τ , определенное для низкочастотной области дисперсии ϵ^* , составляет $7,21 \cdot 10^{-6}$ с. Это намного меньше значения τ , предсказываемого теорией Максвелла – Вагнера, учитывающей только влияние объемных диэлектрических проницаемостей и проводимостей компонентов гетерогенной среды. Такое значительное различие значений τ обусловлено влиянием поверхностных эффектов. При влажности $\beta_m \sim 1$ вклад в диэлектрическую проницаемость всей гетерогенной среды дает механизм протонного движения. Источниками протонов являются молекулы координационно-связанной воды [25, 26].

В работе [57] проанализированы результаты исследований диэлектрических свойств дисперсной системы “цеолит NaX – нитробензол” в диапазоне частот электромагнитного поля 10^2 – 10^7 Гц. Проведено ее сравнение с диэлектрическими свойствами как нитробензола в объемной фазе, так и системы “силикагель – нитробензол”. Обнаружена диэлектрическая релаксация с симметричным распределением времен релаксации, подчиняющаяся соотношению (1.4). По диаграмме Коул – Коула установлено влияние электропроводности на низких частотах на увеличение значения ϵ'' . По температурной зависимости структурного параметра ϵ_s установлено, что в исследованном интервале температур никаких структурных переходов в системе “порядок – беспорядок” не происходит. Такой переход вполне возможен при более высоких температурах.

В тонкопористых стеклах со средним радиусом пор от 2 до 10 нм средняя вязкость воды оказывается повышенной в 1,5–2 раза [46]. Предполагается, что при 343 К вязкость воды в порах не отличается от объемной [29]. Измерения подвижности молекул воды в тонких порах силикагелей методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) дают повышенную вязкость воды [103]. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обнаружено снижение подвижности молекул воды при уменьшении среднего диаметра пор силикагелей. Времена корреляции движения нейтральной спиновой метки при диаметре, равном 10 нм, возрастают по сравнению с объемной водой более чем в 7 раз. В наиболее тонокопористом (4 нм) из исследованных силикагелей наблюдается анизотропия движения метки [147]. Для воды в тонких порах глин, силикагелей и пористых стекол измерения дают оценки толщины граничных слоев до $\approx 10^{-6}$ см. Причем более высокие оценки относятся к более гидрофильным поверхностям [29]. В то же время метод ЯМР для полистирольного латекса дает толщины граничных

слоев менее 2 нм [135]. Это лишь подтверждает большую чувствительность как толщины, так и структуры граничных слоев к состоянию и свойствам твердой поверхности [29].

Особенности граничных слоев резче проявляются при низкой температуре [29]. Из данных, полученных методом ЯМР, следует, что толщина незамерзающих слоев для замороженных водных дисперсий гидрофобного фторопласта, гидрофильного аэросила и глин достигает при температуре 272 К 4–5 нм [42]. Толщина незамерзающих адсорбционных пленок воды на молекулярно-гладкой поверхности кварцевых капилляров составляет 10 нм при температуре 272,8 К [137].

Образование граничных слоев с особыми свойствами характеризует не только воду, но и другие полярные жидкости. Особенно резкие эффекты, приводящие к образованию жидкокристаллических структур, наблюдаются для молекул, содержащих бензольные кольца: монозамещенных бензола, а также этилового и октилового эфиров бензойной кислоты. Граничные с поверхностью стекла слои нитробензола являются жидкокристаллической фазой и достигают толщины 55 нм [29].

Нефтеемещающие осадочные горные породы представляют собой пористые среды. Большая часть минералов, образующих скелетную компоненту твердой фазы, относится к классу электронных полупроводников. Основными породообразующими минералами осадочных пород являются кварц, кальцит, доломит и различные глинистые минералы. Электрическое удельное сопротивление ρ доломита, кварца и глин характеризуется величинами соответственно: 10^{10} – 10^{12} ; 10^{12} – 10^{14} и 0,8–30 Ом·м. Значение ρ для минералов – полупроводников резко убывает с повышением температуры. Горные породы во влажном состоянии – известняки, пески и рыхлые песчаники, плотные песчаники имеют следующие значения ρ : 2 – $5 \cdot 10^3$; $0,3$ – 10^2 и 20 – $5 \cdot 10^3$ Ом·м [27].

Лишенные влаги горные породы представляют собой двухфазные системы и являются диэлектриками. Их диэлектрические свойства наряду с частотой электромагнитного поля определяются минеральным составом, количественным соотношением минералов с разной диэлектрической проницаемостью, текстурными и структурными особенностями, а также коэффициентом пористости. Диэлектрическая проницаемость горных пород, представляющих гетерогенную систему, в зависимости от типа входящих в нее включений, может быть рассчитана по формулам Максвелла, Рэлея, для изотропных горных пород – по соотношениям Лихтенеккера и Лорентца – Лоренца [112]. При значительном различии диэлектрических проница-

емостей компонент смеси правильнее применять формулу Оделевского [92]. Согласно экспериментальным данным диэлектрическая проницаемость поликристаллических мономинеральных пород всегда больше диэлектрической проницаемости составляющих ее компонент. Диэлектрическая проницаемость кальцита и доломита в 1,5–2 раза больше проницаемости кварца. Поэтому карбонатные породы характеризуются большими значениями ϵ_s , чем песчаники и другие кварцсодержащие породы. В диапазоне частот 10^3 – 10^5 Гц относительная диэлектрическая проницаемость ϵ' сухого песчаника лежит в пределах 4,6–5,9; для песчаника сухого аркозового $\epsilon' = 5,3 \div 5,9$; для водонасыщенного песчаника $\epsilon' = 7,4 \div 12,1$ [112]. Измеренные в диапазоне частот 10^3 – 10^7 Гц диэлектрические проницаемости искусственного и экстрагированного естественного песчаников равнялись 4,2; для экстрагированного известняка – 8,2. Дисперсия ϵ' отсутствовала [16]. Наличие в порах горных пород минерализованного водного раствора вызывает увеличение ϵ' . Влияние влаги на величину диэлектрической проницаемости тем больше, чем ниже частота электромагнитного поля. Высокие значения диэлектрической проницаемости влагонасыщенных пород обусловлены не только большой величиной ϵ' минерализованного раствора, но и процессами в двойном электрическом слое на контакте с твердой фазой. По теории Духина – Шиловой на очень низких частотах величина ϵ' принимает аномально высокие значения [31]. С увеличением дисперсности пород при одинаковом примерно объемном содержании минерализованного раствора значение диэлектрической проницаемости возрастает. В диапазоне частот 10^2 – 10^7 Гц обнаружена сильная дисперсия ϵ' влагонасыщенных пород (влияние граничного слоя воды). Для сухих пород значение ϵ' всегда меньше, а ее дисперсия выражена гораздо слабее. Диэлектрическая проницаемость вдоль слоистости больше, чем поперек. При этом для влагонасыщенных пород она выражена более резко, чем для сухих [112].

Диэлектрические потери в горных породах обусловлены медленно устанавливающимися видами релаксации. Последние проявляются вследствие наличия в породе полярных молекул, сложных комплексных анионных радикалов, химически связанной воды, а также процессов на границе твердой и жидкой фаз, на контактах диэлектрика и полупроводника и т.д. Минералы характеризуются малыми диэлектрическими потерями, а величина их $\text{tg } \delta$ в диапазоне частот 10^3 – 10^7 Гц находится в пределах 10^{-4} – 10^{-2} . Если диэлектрические потери обусловлены только электропроводностью, $\text{tg } \delta$ плавно убывает с увеличе-

нием частоты электромагнитного поля. У минералов, содержащих кристаллизационную или конституционную воду, наблюдаются релаксационные максимумы $\operatorname{tg} \delta$, которые с повышением температуры смещаются в область более высоких температур. Величина $\operatorname{tg} \delta$ горных пород сильно зависит от содержания порового электролита и рудных минералов с низким сопротивлением. С увеличением их количества $\operatorname{tg} \delta$ растет. Глины, пески, песчаник во влагонасыщенном состоянии при частотах 10^2 – 10^6 Гц имеют $\operatorname{tg} \delta = 0,1 \div 1$, а иногда и выше. Дисперсное выделение рудной компоненты или расположение по границам зерен породообразующих минералов значительно увеличивает $\operatorname{tg} \delta$ пород [112].

Пластовые воды нефтенасыщенных коллекторов обладают электрическим удельным сопротивлением $\rho = 8 \cdot 10^{-3} \div 50$ Ом·м. Нефтеносные породы, насыщенные водами – пластовыми для нефтяных месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, характеризуются значениями $\rho = 8 \div 500$ Ом·м, т.е. не являются диэлектриками. Электропроводность связанной воды в продуктивных коллекторах изучена недостаточно. В зависимости от концентрации солей в свободном водном растворе она может быть больше, меньше или близка к электропроводности последнего. Чем меньше концентрация солей в поровых водах, находящихся в свободном состоянии, тем более вероятно превышение электропроводности связанной воды над электропроводностью свободной. Для водных растворов солей величина ρ примерно обратно пропорциональна температуре t [27].

Связанная вода в продуктивных коллекторах подразделяется на прочносвязанную, слабосвязанную и рыхлосвязанную. Прочносвязанная вода является водой поверхностного слоя кристаллической решетки и “ближней гидратации ионов”. Эта вода вместе с водой слабосвязанной удерживается у твердой фазы ее группами ОН и водой полислойной адсорбции, возникающей вблизи от активных центров поверхности. Рыхлосвязанная вода удерживается в горной породе осмотическими и капиллярными силами. Энергетически различные категории связанной в породе воды определяют с помощью методов ЯМР и термогравиметрии (дериватографии) [18].

Физически связанные воды содержатся преимущественно в глинистых породах. По классификации Р.И. Злочевской они подразделяются на три группы. В переходном состоянии между связанными и свободными водами находится рыхлосвязанная вода, критическая температура ее массового удаления равняется 303–308 К. Адсорбированные связанные воды малопо-

движны. Толщина полимолекулярных гидратных оболочек слабосвязанной воды может достигать 0,1 мкм, напряженность их силовых полей составляет 0,1–1 МПа, удаление полимолекулярных слоев происходит при температуре 328–343 К. Слой прочносвязанной воды имеет толщину в один или в несколько диаметров ориентированных молекул и не превышает 0,002 мкм, напряженность силовых полей для молекулярного слоя изменяется от 100 до 1000 МПа, критическая температура массового удаления такой влаги составляет 353–363 К. Плотность физически связанной воды больше единицы (адсорбированной – до 2,4 г/см³), ее вязкость и упругость повышены. Связанная вода не реакционноспособна и замедляет течение химических реакций [41].

Прочносвязанная вода характеризуется низкой диэлектрической проницаемостью [112].

Граничные слои жидкости в зависимости от строения и физико-химических свойств твердого тела могут находиться в твердом и жидком состояниях. Соответственно их физические свойства изменяются от свойств вязких веществ, вязкопластичных до свойств тел, имеющих упругость формы и высочайшую механическую прочность (монослои карбоновых кислот), характерную для кристаллических тел алмазоподобного строения. При добавлении ПАВ к полярным жидкостям толщина граничного слоя жидкости возрастает до 1 мкм. Толщина граничного слоя на контакте с твердой поверхностью для некоторых полимеров может достигать почти 10 мкм. При исследовании влияния твердой поверхности на надмолекулярные структуры “сшитых” полимеров установлено, что характер надмолекулярных структур определяется типом подложки и зависит от густоты пространственной сетки полимера, а влияние поверхности на эти структуры распространяется на расстояния до 160 мкм [51, 119].

Граничные слои с измененной структурой образуют также и неполярные, простые жидкости, в том числе со сферически симметричными молекулами. Толщина таких слоев не превышает нескольких молекулярных слоев и отличия структуры проявляются в резких осцилляциях плотности [29]. Эти слои в случае растворов ПАВ в углеводородных жидкостях могут иметь толщину порядка нескольких сотен и более нм. Они обусловлены мицеллообразованием в объеме раствора. Их толщина и механические свойства зависят от состава и концентрации ПАВ и природы растворителя [51].

В результате адсорбции активных компонентов нефти (асфальтенов, смол) на поверхности нефтемещающих горных

пород формируются аномальные граничные слои нефти. По мере приближения к твердой поверхности структура граничного слоя нефти становится все более упорядоченной. Соответственно на границе с поверхностью – твердообразная составляющая граничного слоя, далее часть слоя с коагуляционной структурой и переходная составляющая к жидкости в объеме поры. Эффективный граничный слой толщиной 0,3 мкм – твердообразный, а толщина всего слоя может достигать 2–5 мкм. Толщина нефтяного граничного слоя является функцией физико-химических свойств нефти, размеров пор и природы горной породы [51, 119]. Изучение диэлектрических свойств таких слоев затруднено, поскольку нефти, асфальтены и смолы являются слабополярными веществами.

Остаточная нефть существенно отличается от вытесненной из пласта (извлекаемой) [51], важную роль играют отличия свойств приповерхностных слоев (эффективный граничный слой [119]) от свойств подвижной нефти и извлекаемой, также имеющей дисперсную структуру [100]. В результате проведения экспериментальных исследований с привлечением фильтрационных экспериментов и физических методов, в частности метода ЭПР [38], было установлено, что имеющиеся в природной нефти асфальтены находятся в основном в виде ассоциатов, представляющих собой стек из приблизительно пяти асфальтеновых молекул [140]. Коагуляция асфальтеновых ассоциатов и их адсорбция на поверхности пористой среды происходит с образованием из них нитевидных структур с диаметром около 2–4 нм, соответствующим размеру асфальтенового ассоциата, и переменной длиной (от нанометров до микрон), зависящей от скорости фильтрации. Нитевидные структуры одним концом соединяются с центрами адсорбции и ориентированы с наклоном в среднем против направления фильтрационного потока [19].

Диэлектрические измерения, проведенные на образцах известняка в диапазонах частот электромагнитного поля 10^2 – 10^4 Гц и сверхвысокочастотном (СВЧ) на частоте 10^{10} Гц в интервале температур 77–300 К, позволили получить информацию о пористости, общей поверхности пор, нефтенасыщенности, количестве свободной и адсорбционно-связанной воды, а также о силах сцепления эффективного граничного слоя нефти и граничного слоя воды с поверхностью породы и оценить влияние ПАВ типа УЭФ₈ на величину силы взаимодействия нефти с породой [58].

Зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ' от частоты электромагнитного поля f были изучены для

искусственных песчаников с различной степенью нефтенасыщенности в диапазоне частот 10^7 – 10^{10} Гц. Песчаники были составлены из глины и кварцевого песка в различных соотношениях. Для сухих искусственных песчаников величина ϵ' слабо и монотонно убывает с ростом частоты, а величина диэлектрической дисперсии $\Delta\epsilon$ зависит от содержания в образце глины [150].

На всех этапах гидродинамического моделирования процесса вытеснения нефти реагентами моющего действия и структурообразующими системами модель пласта изучалась по ее длине методом ЯМР. Были определены изменения содержания в модели свободной, связанной воды, а также “тяжелой” и “легкой” фаз нефти. Установлено, что композиции реагентов в пористой среде подвергаются быстрым фазовым превращениям. Исследование релаксационных параметров жидкостей в поровом пространстве различных моделей показало, что степень структурирования системы зависит от проницаемости или размера пор [23].

В насыщающий пласт флюид в общем случае входит нефть, газ, вода, микроэмульсии, эмульсии. Влияние термодинамических условий залегания пласта проявляется главным образом через изменение электрических свойств насыщающего флюида. Влияние температуры превалирует над влиянием давления [112].

Электрическое удельное сопротивление нефтей лежит в пределах 10^9 – 10^{16} Ом·м [27]. Удельная электропроводность необработанных нефтей составляет около 10^{-8} – 10^{-6} См/м (как уже упоминалось, примерно такую же удельную электропроводность имеет дистиллированная вода) [8]. Электропроводность дегазированной и обезвоженной нефти без механических примесей обычно ионная, для газонефтяных смесей на два-три порядка меньше таковой для дегазированной нефти [16, 98]. Тяжелые нефти характеризуются повышенной электропроводностью [117]. Влияние воды на электропроводность нефтей имеет сложный характер. Электропроводность водонефтяных эмульсий (содержание воды 30–60 %) ниже, чем безводной нефти. При дальнейшем увеличении обводненности электропроводность увеличивается на один-два порядка [16]. При росте температуры эмульсии монотонно растут ее электропроводность [21]. Ионная проводимость нефти, электрофоретическая проводимость диспергированных частиц и структура капель эмульгированной воды определяют электропроводность водонефтяных эмульсий [16, 117]. Исходя из приведенных значений удельной электропроводности, извлекаемые нефти являются диэлектриками.

Диэлектрическая проницаемость ϵ_s для нефтей и битумов лежит в пределах 2–2,9 [16, 94], характерных для прочносвязанной воды [112]. Нефть, судя по ее составу, физическим свойствам, молекулярным массам ее полярных компонентов – асфальтенов и смол и их физико-химическим характеристикам [65, 94], в зависимости от содержания в ней асфальтенов и смол можно моделировать при изучении ее диэлектрической релаксации или слабо- и среднеполярными пластифицированными полимерами, или их концентрированными растворами в неполярных органических растворителях. Диапазон частот электромагнитного поля, в котором наблюдаются максимальные диэлектрические потери для растворов жесткоцепных и гибкоцепных полимеров, лежит в пределах $0,6 \cdot 10^3$ – $0,23 \cdot 10^8$ Гц [72]. Кинетической единицей, определяющей дипольную релаксацию в растворах гибкоцепных полимеров, является небольшой участок макромолекулы полимера, близкий по размерам к ее мономерному звену [131]. Ассоциация макромолекул в растворе полимера приводит к смещению области дисперсии ϵ'' в сторону более низких частот [92]. Дипольная релаксация в растворах жесткоцепных мезогенных полимеров, способных к образованию жидкокристаллической фазы в концентрированных растворах (лиотропный мезоморфизм [30]), определяется частью макромолекулы, а для полимеров малой молекулярной массы макромолекула в целом ведет себя в электромагнитном поле как кинетически жесткая цепь [120]. Теоретический анализ дипольной релаксации в растворах полимеров еще не привел к строгому и однозначному решению задачи о диэлектрической релаксации растворов полимеров (Ю.Я. Готлиб). Сведения об особенностях диэлектрических потерь получены при экспериментальном исследовании явления [92].

Природные нефти определяются как жидкие дисперсные системы [115], в которых предопределяется многообразие видов надмолекулярных структур. С учетом схожести строения молекул, образующих жидкие кристаллы, находящиеся в нематическом (области с параллельно расположенными молекулами) и смектическом (молекулы расположены в виде слоев, при этом концы молекул находятся на одном уровне) состояниях [9], со строением молекул смол, нетрудно предположить, что смолы при достаточно высокой их концентрации в нефти склонны к явлению лиотропного мезоморфизма. Тем более, под действием дальнедействующих поверхностных сил (нефтяной граничный слой) смолы способны к созданию жидкокристаллических структур. В нефтях, содержащих достаточно большое количество синтетических или природных

ПАВ, в частности, в нефтях с повышенной вязкостью, таких как арланская, челекенская, усть-балыкская и другие, наряду с мицеллами, микроэмульсиями и макроэмульсиями, должны быть широко представлены неустойчивые жидкокристаллические структуры всех возможных видов и форм [40]. Известно, что в концентрированных водных растворах ПАВ может возникать множество жидкокристаллических агрегатов, разнообразие которых возрастет, если в растворе кроме ПАВ присутствуют углеводороды [144].

Важным аспектом проблемы нефти является ее рассмотрение с позиций дисперсных коллоидных систем [100]. В связи с этим интенсивно изучаются гетероатомные (азот-, кислород-, серу- и металлосодержащие) компоненты нефти, к которым относятся также наиболее высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые вещества. В них сосредоточена основная масса азота, серы и металлов. В формировании дисперсных коллоидных систем большую роль играют гетероатомные компоненты нефти, выступающие в качестве депрессаторов и образующие различные межмолекулярные связи.

Наиболее характерные межмолекулярные взаимодействия в нефтяных системах – образование органических молекулярных комплексов, водородных связей (Н-комплексов) и процессы структурирования, определяющие коллоидные свойства нефтей.

Процессы структурирования являются отражением межмолекулярных взаимодействий. Они преимущественно включают образование глобулярных и пачечных и, в конечном итоге, при благоприятных условиях сетчатых тиксотропных структур. Глобулярные структуры образуются из нескольких молекул за счет сил межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольного, водородные связи и др.) Жесткие макромолекулы асфальтенов и смол способны агрегироваться в пачечные структуры (как в растворах полимеров). Эти растворы являются равновесными и подчиняются законам термодинамики.

В нефтяных системах, насыщенных гетероатомными соединениями, прежде всего высокомолекулярными, протекание агрегации подтверждается, например, тем, что удаление значительной части углеводородных компонентов сопровождается расслоением нефтяных систем. Наблюдается депрессорный эффект. Растворимость агрегатных структур в углеводородных смесях будет тем меньше, чем больше их размер. Межмолекулярное взаимодействие приводит к дополнительному уменьшению внутренней энергии системы. Агрегативная устойчивость такой системы характеризуется стабильностью дисперсной

фазы в течение определенного интервала времени и равномерно распределения коллоидных частиц по объему [64].

После появления понятия “фрактал” – объект с дробной размерностью [146] – фрактальные структуры были обнаружены повсюду [52]. Фрактальны пористые минералы и горные породы, поверхности твердых тел, существует множество доводов в пользу фрактального строения частиц дисперсной фазы в нефтяных системах. Формирование частиц дисперсной фазы в нефтяных системах происходит в критических условиях, далеких от термодинамического равновесия. Структура вещества, образующегося в подобных условиях, как правило, не образует плотной упаковки, и наилучшим образом описывается с помощью аппарата фрактальной геометрии. Парамагнитный каркас частиц дисперсной фазы, образующихся в нефтяной системе, можно описать как фрактальные кластеры [45]. Фрактальные кластеры обладают гораздо большей седиментационной устойчивостью по сравнению с плотными трехмерными кластерами в силу своей рыхлой структуры и, следовательно, меньшей плотностью [95]. Так, явление массового выпадения асфальтенов из раствора происходит в результате внутренней перестройки асфальтеновых кластеров и увеличения их фрактальной размерности. Наиболее существенным доводом в пользу фрактального строения ассоциатов является тот факт, что плотность частиц фрактального кластера снижается от центра к периферии. Этим объясняется довольно низкое значение энергетического барьера образования фрактального ассоциата. Фрактальные кластеры имеют неплотное, сильно разветвленное строение, поэтому для них характерна радиально-лучевая, а не радиально-сферическая симметрия [45]. Электронная микроскопия с применением криотехники позволила экспериментально показать фрактальное строение растворов асфальтенов в толуоле и смесях толуола с гептаном [134]. В работе [129] представлена математическая модель, описывающая эволюцию внутренней структуры и рост фрактального коллоидного агрегата. По мере укрупнения агрегата скорость его роста переходит с диффузионно-контролируемого режима на режим, контролируемый кинетикой.

На примере растворов НПАВ представлены термодинамические и кинетические основы теории образования тонкодисперсных коллоидных частиц типа мицелл [101, 102]. Для растворов НПАВ выявлены условия осуществления агрегации и дезагрегации [101], показано необратимое стремление раствора к агрегативному равновесию [102].

1.2. $\text{C}\ddot{\text{O}}\text{A}\acute{\text{e}}\acute{\text{e}}\text{ i } \text{a}\text{a}\text{a}\text{o}\ddot{\text{O}}\acute{\text{e}}\text{a}\text{i } \text{a}\ddot{\text{O}}\text{i}\acute{\text{e}}\ddot{\text{N}}\acute{\text{e}}\text{C } \text{a}\acute{\text{e}}\acute{\text{e}}\text{a}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{N}}\acute{\text{e}}\text{C}\ddot{\text{A}}\text{C}\text{a}\ddot{\text{U}}\text{ } \text{a}\ddot{\text{O}}\text{i}\ddot{\text{A}}\text{C}\text{a}\text{a}\text{a}\ddot{\text{A}}\text{ } \text{C}\ddot{\text{O}}\text{i } \text{i}\ddot{\text{O}}\acute{\text{e}}\text{i}\ddot{\text{N}}\ddot{\text{A}}\text{o}\text{a } \text{e}\text{a}\ddot{\text{A}}\acute{\text{e}}\text{i}\acute{\text{e}}\text{C}$

Из результатов обзора физических свойств дисперсных систем следует, что исследование механизма нефтеотдачи пластов при использовании реагентов (его физико-химического фактора) следует проводить методами радиоспектроскопии: ЯМР [17, 35]; ЭПР (метод спинового зонда) [12, 15, 44, 48] и электрорадиоспектроскопии (диэлектрическая спектроскопия), дающим информацию о структуре и релаксационных характеристиках таких сложных конденсированных систем, как модели остаточной нефти (горные породы после вытеснения из них нефти водой и растворами испытуемых реагентов). Наиболее оптимальным вариантом является использование всех перечисленных методов при решении поставленной проблемы.

Методом ЭПР исследуются разнообразные системы, содержащие парамагнитные центры. Несмотря на распространенность парамагнитных центров в природе, подавляющее число систем их не содержит. Растворенные в небольших количествах парамагнитные центры в непарамагнитных системах называют спиновыми зондами. При изучении формы спектра ЭПР таких зондов получают информацию не только о строении парамагнитных центров, но и о взаимодействии их с окружающей средой и о самой среде [44]. В качестве спиновых зондов используют стабильные радикалы [12]. Наибольшее распространение в методе ЭПР получили разнообразные нитроксильные радикалы, радикальный фрагмент молекул которых – группа NO содержит неспаренный электрон [44]. Метод спинового зонда с использованием нитроксильных радикалов теоретически хорошо разработан [15, 44, 48].

Спектр ЭПР нитроксильного радикала состоит из трех компонент (триплет). Интенсивности компонент связаны с величиной магнитного квантового числа ядра $\text{N}^{14} - M = +1, 0, -1$ [48].

Вращательная подвижность нитроксильных радикалов определяется из их спектров ЭПР в разбавленных растворах. Электрон – ядерное сверхтонкое и спинорбитальное взаимодействия в радикале зависят от взаимной ориентации внешнего магнитного поля и π -орбитали неспаренного электрона. Вращение радикала модулирует эти взаимодействия, вызывая флуктуации локальных магнитных полей; это приводит к уширению и сдвигу линий спектра ЭПР. Уширение и сдвиг линий ЭПР определяются временем корреляции вращательной диффузии τ_R (время, в течение которого ориентация радикала

изменяется на угол $\sim \pi/2$). ЭПР позволяет определять характеристические времена вращения нитроксильных радикалов в интервале $\sim 10^{-12} - 10^{-3}$ с [15].

Вязкость растворителя может влиять на ширину линии спектра ЭПР радикала по следующему механизму. Броуновское движение частиц в жидкости не приводит к полному усреднению внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия между неспаренными электронами и магнитными моментами ядер внутри радикала. Это остаточное неусредненное внутримолекулярное диполь-дипольное взаимодействие вносит вклад в ширину линии, который возрастает при увеличении вязкости растворителя [12].

Традиционные методы ЭПР-спектроскопии позволяют определять времена корреляции вращения спиновых зондов τ_R в интервале $\sim 5 \cdot 10^{-11} - 1 \cdot 10^{-7}$ с. В области быстрых движений ($5 \cdot 10^{-11} \leq \tau_R \leq 1 \cdot 10^{-9}$ с) для изотропного вращения радикала получены соотношения, позволяющие точно рассчитать величины τ_R по экспериментальным данным [15].

Температурная зависимость частоты изотропного вращения спинового зонда $\nu = 1/\tau_R$ определяется уравнением [48]:

$$\nu = \frac{kT}{h} \exp \frac{\Delta S_{\text{эфф}}^{\ddagger}}{RT} \cdot \exp \frac{-\Delta H_{\text{эфф}}^{\ddagger}}{RT}, \quad (1.7)$$

где k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; $\Delta S_{\text{эфф}}^{\ddagger}$ – энтропия активации; $\Delta H_{\text{эфф}}^{\ddagger}$ – энтальпия (эффективная энергия $\ddot{O}_{\text{эфф}}$).

Для некоторых простых жидкостей (например, водно-глицериновых смесей) величина $\ddot{O}_{\text{эфф}}$ равняется энергии активации текучести этих жидкостей [48].

Экспериментальное значение энергии активации спинового зонда для систем, в которых не наблюдаются фазовые переходы и критические явления (например, расслоение системы), находят с использованием соотношения типа Аррениуса (1.6) [15].

Время корреляции вращения парамагнитного зонда связано с вязкостью окружающей зонд среды η соотношением Стокса – Эйнштейна [44]:

$$\tau_R = \eta V / (kT), \quad (1.8)$$

где V – объем спинового зонда.

При исследовании с использованием водорастворимых и нефтерастворимых спиновых зондов моделей остаточной неф-

ти традиционными методами ЭПР-спектроскопии можно получить информацию об изменении локальной подвижности подвижных составляющих связанной воды и остаточной нефти, энергии активации зондов (изменение межмолекулярного взаимодействия в водной и нефтяной фазах) в результате воздействия на модель нефтеносного пласта реагентом.

Мешающим фактором при проведении таких работ является наличие собственных парамагнитных центров в горных породах и нефтях [54, 55, 56]. В горных породах присутствуют парамагнитные центры соединений марганца Mn^{2+} , парамагнетизм нефтей обусловлен, главным образом, присутствием соединений ванадия (IV) и свободных органических радикалов. Ванадий (IV) в виде иона VO^{2+} образует очень прочные связи с гетероатомами смол, асфальтенов и порфиринов, что значительно увеличивает концентрацию ванадия в этих компонентах нефти [56].

Экспериментальными характеристиками молекулярного взаимодействия в веществах являются диэлектрическая проницаемость и ее функции, хорошо коррелирующиеся с межмолекулярным взаимодействием [4]. Являясь мерой полярности вещества, статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s характеризует энергетическое состояние поверхности твердого тела, которым определяется смачивающая способность жидкостей [122]. Академик П.А. Ребиндер при установлении правила уравнивания полярностей фаз указал на существование зависимости между диэлектрической проницаемостью и поверхностным натяжением жидкостей [1]. Для нефтяных систем (разбавленные растворы фракций нефтяных смол) А.А. Абрамзон и С.Р. Сергиенко установили такую зависимость. Она была линейной в координатах “поверхностное натяжение – $(\epsilon_s - 1)/(\epsilon_s + 2)$ ” [89]. При нахождении системы в критическом состоянии (например, расслоение раствора) ее диэлектрические характеристики изменяются скачкообразно [10]. Аномально высокие значения ϵ_s в увлажненных дисперсных системах обусловлены двойным электрическим слоем на поверхности частиц, составляющих эти системы [31]. Как уже отмечалось, величина ϵ_s характеризуется низкими значениями для граничных слоев жидкостей, а также чувствительна к фазовым переходам [114, 132].

Известно [28], что фазовый переход или любая химическая реакция термодинамически возможны, если при этих явлениях потенциал свободной энергии отрицателен, а именно:

$$\Delta F = \Delta H^* - T\Delta S^* < 0, \quad (1.9)$$

где ΔH^\ddagger – изменение энтальпии; ΔS^\ddagger – изменение энтропии. При этом абсолютная величина ΔF указывает на степень стабильности образующейся твердой фазы.

Исходя из аналогии между фазовыми переходами и химическими реакциями, отражаемой неравенством (1.9), можно предположить возможность идентификации химических реакций в модели пласта при вытеснении из нее нефти и оценку их вклада в нефтеотдачу путем определения ϵ_s системы, тем более, что энтропия в электрическом поле дипольных жидкостей $S \sim \partial \epsilon_s / \partial T$ [114].

Таким образом, в методе диэлектрической спектроскопии заложены возможности для детального изучения механизма нефтеотдачи пластов с использованием разнообразных химических реагентов и их композиций. Такие исследования следует проводить в диапазоне частот электромагнитного поля $2 \cdot 10^9$ – $1 \cdot 10^{10}$ Гц. Верхний предел диапазона определяется тем, что закономерности диэлектрического поведения изучаются для коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды более грубодисперсных, чем простейшие ассоциаты нефти и молекулы свободной воды. Последние проявляются в диэлектрических спектрах моделей остаточной нефти на частотах, превышающих 10^{10} Гц [75].

Нижний предел диапазона обусловлен размерами наиболее крупных коллоидных частиц граничных слоев остаточной нефти и связанной воды, приблизительно оцениваемых по хорошо известной формуле для растворов глобул [37]:

$$\tau = 3\eta V / kT, \quad (1.10)$$

где τ – наивероятнейшее время диэлектрической релаксации; η – вязкость растворителя; V – объем сферической глобулы.

Размеры таких частиц должны быть по крайней мере сопоставимы с размерами субкапилляров и тонких пор горной породы.

Следует отметить, что экспериментальные времена $\tau = 1/2\pi f$ дают систематическое превышение над рассчитанными в рамках теории Дебая по соотношению (1.10) даже для истинных растворов. По-видимому, наиболее вероятной причиной данного расхождения является неправильное описание кинетических взаимодействий глобула – вода в теории вращательного броуновского движения [37].

Всякий механизм диэлектрической релаксации полярных веществ определяется их дисперсией $\Delta \epsilon$ и соответствующим спектром времен релаксации $g(\tau)$, что отражается формулой [106, 107]

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{g(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau}.$$

Для более адекватного выбора механизма молекулярного движения сложных веществ (например, полимеров) возникает необходимость получения функции $g(\tau)$ из экспериментальных данных по $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ [некорректно поставленная задача], описываемых соотношениями [106]

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{g(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2};$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{\omega\tau g(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Для ряда сложных систем типа высокомолекулярных соединений уже созданы методики определения вида функций $g(\tau)$ [106, 107]. Несмотря на очевидное желание иметь такие методики для моделей остаточной нефти с целью получения более качественной информации о кинетике и механизмах перестройки элементарных составляющих таких структур (молекул, коллоидных частиц) в ходе теплового движения, данная обратная задача представляется трудноразрешимой, прежде всего, по следующим причинам: база экспериментальных данных находится в стадии формирования и их осмысления; модель остаточной нефти – чрезвычайно сложная дисперсная система.

Поскольку диэлектрическая спектроскопия не является прямым методом идентификации видов коллоидных частиц в дисперсных системах, то возникла необходимость создания каталога диэлектрических спектров модельных дисперсных систем в диапазоне частот электромагнитного поля от $2 \cdot 10$ до $1 \cdot 10^{10}$ Гц и интервале температур от 293 до 353 К (область изменения пластовых температур нефтяных месторождений России). Использование такого каталога дает возможность установить виды коллоидных частиц, составляющих извлекаемую, насыщающую продуктивный коллектор (пластовую) и остаточную нефти. В качестве модельных дисперсных систем подходят НПАВ типа неонолов ОП-10 и АФ₉-12 и их водные растворы в интервале концентраций от 1 до 100 %, в которых, как уже известно, идентифицированы виды надмолекулярных структур [76, 77]. Товарные неонолы ОП-10 и АФ₉-12 являются

кристаллическими (молекулярные кристаллы) пастообразными веществами с небольшими примесями связанной воды, с температурой плавления 303 – 313 К и дипольными моментами молекул (для ОП-10 [78]), несколько меньшими, чем у молекул асфальтенов. Реагенты ОП-10 и АФ₉-12 представляются наиболее адекватной физической моделью извлекаемой, насыщающей коллектор и остаточной нефтей при исследованиях их надмолекулярных структур [78].

В следующих главах раскрываются вопросы экспериментального обоснования методами диэлектрической спектроскопии и спинового зонда физико-химического фактора механизма нефтеотдачи при использовании для вытеснения нефти больших оторочек водных растворов реагентов ФХ-методов.

Поскольку связанная вода играет значительную роль в процессе вытеснения нефти из пласта водными растворами химических реагентов, в главе 10 приведены результаты теоретических исследований методами теории поля и квантовой статистики на основе современных моделей строения свободной воды [66] – поведения воды в поре и капилляре; свойств смеси воды и нефти в поре.

Глава 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования в лабораторных условиях методами спинного зонда и диэлектрической спектроскопии были проведены применительно к геолого-физическим условиям терригенных, полимиктовых и угленосных нефтеносных коллекторов.

2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования, моделирующими остаточную нефть, были нефте- и водонасыщенные образцы осадочных горных пород после вытеснения из них нефти водой и оторочками растворов испытуемых реагентов по ОСТ 39-195-86. “Нефть. Метод определения коэффициента вытеснения нефти водой в лабораторных условиях”. После окончания фильтрации как воды, так и растворов реагентов, прокачивалась оторочка дистиллированной воды размером не менее пяти поровых объемов для удаления из модели нефтеносного пласта остатков непроизводившего вытесняющего агента. Гидродинамическое моделирование процесса вытеснения нефти проводилось как на сухих (отэкстрагированных спиртобензольной смесью, обессоленных и высушенных), так и с естественной водо- и нефтенасыщенностью образцах горных пород.

В виде таблеток диаметром 24–27 мм и толщиной 2,7–6 мм образцы горных пород, предназначенные для измерений физическими методами, устанавливались в середине модели пласта. После окончания моделирования процесса вытеснения нефти модель пласта распаковывалась и таблетки изымались из нее для исследований методами спинного зонда и диэлектрической спектроскопии.

Для гидродинамического моделирования процесса вытеснения нефти различными вытесняющими агентами были использованы образцы проницаемых горных пород, отобранные из продуктивного интервала пласта D_1 Туймазинского (скважина 2016), Уршакского (689, оценочная скважина 911)

нефтяных месторождений; Уразметовской (197) и Добровольской (600) площадей из Уршакской группы месторождений Башкортостана; Ташлиярской площади Ромашкинского месторождения (14385) и пласта БС₁₀ Южно-Сургутского месторождения (1387). Также применялись горные породы пластов АБ₂₋₃ Самотлорского, Д_{1,2} Сергеевского и Кушкульского, пласта С_{II} Ново-Хазинской площади Арланского, БС₁₀ Мартыановского-Тетеревского и Федоровского нефтяных месторождений.

Связанная вода и нефтенасыщенность в моделях пласта создавались с использованием пластовых вод и нефтей продуктивных коллекторов, применительно к геолого-физическим условиям которых проводится моделирование вытеснения нефти. В ряде случаев горная порода в моделях пласта заменялась на близкую по петрофизическим свойствам породу другого месторождения. Далее в названиях таких моделей пласта указывается горная порода. Например, модель пласта С_{II} Арланского месторождения (порода ДП). Это означает, что модель пласта составлена из сухих образцов горной породы пласта Д₁ Добровольской площади.

По своему целевому назначению использованные вытесняющие нефть агенты были разделены на несколько групп.

Эталонные нефтевытесняющие агенты являются растворителями и растворами, вытесняющая способность которых по сравнению с дистиллированной водой более высокая и достоверно установлена [75]. Из них были испытаны следующие:

- изовязкозная модель пластовой уршакской нефти;
- раствор гудрона в нефрасе С₄130/350 с массовой долей 2 %;
- бензин С2-80/120;
- раствор воды, этилового спирта и йода с массовыми долями соответственно 50, 45 и 5 %;
- толуол;
- раствор N,N диметилформамида (ДМФА), толуола и бензина С2-80/120 с массовыми долями соответственно 11,5; 63,3 и 25,2 % (растворитель № 1).

В качестве нефтевытесняющих агентов были использованы водные растворы реагентов ФХ-методов:

- растворы в пресной воде неонолов ОП-10, АФ₉-12 и товарной формы АФ₉-12 (СНО-4А) с массовой долей 5 %;
- водный раствор хлорного железа с неонолом АФ-9 с массовыми долями соответственно 6 и 5 %;
- раствор ПАВ (водный раствор сложной композиции НПАВ и водорастворимых реагентов);

водный раствор гипана с хлористым кальцием (разновидность сшитого полимерного состава);

раствор полиакриламида ORPF-40NT в пресной воде с массовой долей 0,06 %;

раствор полиакриламида МСУ АЗ в пресной воде с массовой долей 0,06 %;

раствор полиакриламида ORPF-40NT, неонолов АФ-6 и АФ₉-12 в пластовой арланской воде с массовыми долями соответственно 0,06; 0,12 и 0,06.

Из растворов реагентов, потенциально способных максимально изменять подвижность остаточной нефти и связанной воды, были испытаны [79]:

раствор глицерин – вода с объемными долями соответственно 75 и 25 % (влияет на подвижность связанной воды);

водный раствор хлорного железа с эмульгатором АФ-9 с массовыми долями соответственно 6 и 5 % (в поверхностных условиях вызывает самопроизвольное эмульгирование нефти);

раствор бутылкачука БК-2045 в бензине Аи-76 с массовой долей 0,75 % (средство против растекания дорожного асфальта).

Ниже приведены испытанные реагенты и растворы реагентов, взаимодействие которых с нефтью модели пласта может вызвать разнообразные физико-химические процессы (далее ФХ-процессы):

ДМФА;

водный раствор комплексона СНО-Глиф по ТУ 113-04-2-104–88 с массовой долей 2 % (кроме комплексонов – глифосина и глифосата в него входят фосфорная и соляная кислоты);

водные растворы реагентов межфазного катализа (МФК) – ВФ СНО, ЛПЭ-11, сульфамин, РМК-1, карбамол ЦЭМ и ЛКЛ-5 с массовой долей 2 %;

карбонизированная вода;

газовый конденсат Сергеевского нефтяного месторождения (ШФЛУ);

нестабильный бензин;

раствор черного соляра в нефрасе С₄130/350 с массовой долей 2 %.

В качестве спиновых зондов были использованы нитрокислые радикалы – водорастворимый R1 и нефтерастворимый R6 [79], структурные формулы которых представлены на рис. 2.1.

Для введения зондов во внутрипластовую жидкость готовятся два эквивалентных образца горной породы согласно ОСТ 39-195–86. В первый образец вводится водорастворимый

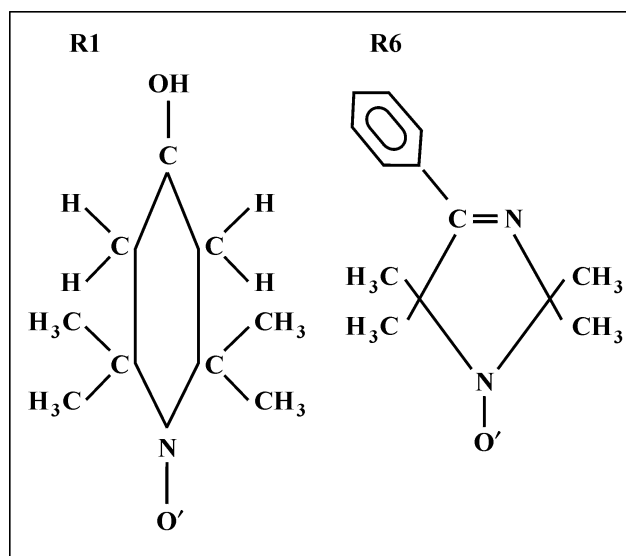


Рис. 2.1. Нитроксильные радикалы R1 и R6

зонд. Его растворяют в пластовой воде, предназначенной для создания связанной воды, в оторочках вытесняющего агента (если он является водным раствором) и дистиллированной воды. Затем с использованием этих растворов проводится моделирование вытеснения нефти согласно указанному ОСТ.

Во второй образец вводится нефтерастворимый зонд. Его растворяют в оторочках керосина, извлекаемой нефти или изовязкозной модели пластовой нефти и вытесняющего агента (если он является углеводородным раствором). Затем как и в первом случае моделируется процесс вытеснения нефти.

Концентрации зондов R1 и R6 были подобраны экспериментально и составляли 10^{-3} – 10^{-2} моль/дм³.

2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Спектры ЭПР зондов измеряли на спектрометре SE/X-2544 польской фирмы Radiopan с длиной волны 3 см при температурах, входящих в интервал 293–353 К.

На рис. 2.2 приведен типичный для использованных зондов спектр, состоящий из трех равноудаленных линий с неодинаковой интенсивностью (триплет).

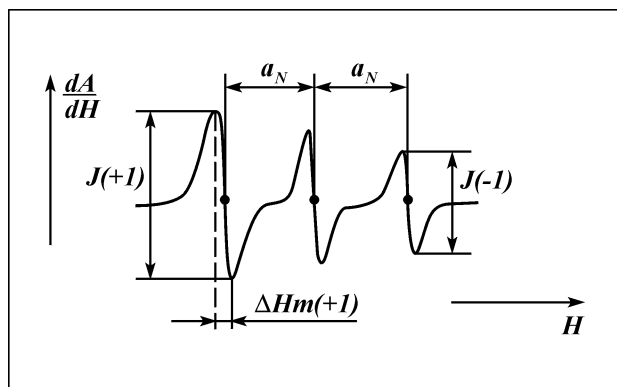


Рис. 2.2. Спектр ЭПР нитроксильного радикала при постоянной частоте электромагнитного излучения в микроволновом диапазоне частот: H – напряженность магнитного поля; $\frac{dA}{dH}$ – первая производная линии поглощения с интенсивностью \dot{A} по напряженности поля ζ ; a_N – константа сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона со спином ядра азота

Время корреляции вращения зонда τ_R определяют по известному соотношению [15]

$$\tau_R = 6,65 \cdot 10^{-10} \cdot \Delta Hm(+1) \left(\sqrt{\frac{J(+1)}{J(-1)}} - 1 \right),$$

где ΔHm – ширина линии, обусловленной величиной магнитного квантового числа ядра N^{14} , равного +1, гаусс; $J(+1)$ и $J(-1)$ – амплитуды компонент триплета, обусловленных величиной магнитного квантового числа ядра N^{14} , равного соответственно +1 и -1, мм.

Погрешность измерения τ_R составляет 6–7 %. Температура измерений поддерживалась с точностью 0,1 К.

Экспериментально было установлено, что из-за сопоставимости времени жизни радикалов и резкого уменьшения его при высоких температурах, особенно для радикала R6, со временем проведения моделирования процесса вытеснения нефти и последующих измерений на спектрометре качественно можно измерить не более двух спектров, поэтому зависимости $\lg \tau_R$ от температуры $\lg T$ строились по двум точкам. Это снижает точность определения энергии активации радикала с использованием соотношения типа (1.6), но позволяет качественно провести сравнительный анализ по данному параметру для разных

систем. Такой подход является правомерным, поскольку обеспечивает выполнение поставленной цели [79].

Комплексную диэлектрическую проницаемость ϵ^* , определяемую соотношением (1.3), в звуковом диапазоне частот электромагнитных колебаний от $2 \cdot 10$ до $2 \cdot 10^5$ Гц и интервале температур 293–353 К измеряли традиционным частотным методом на модифицированном низкочастотном диэлектрическом спектрометре, созданном в Башгосуниверситете [7].

Блок-схема спектрометра приведена на рис. 2.3, а его принципиальная электрическая схема – на рис. 2.4.

Относительную диэлектрическую проницаемость ϵ' и фактор диэлектрических потерь ϵ'' определяют по формулам

$$\epsilon' = \frac{C_{oc} \cdot d \cdot U_{вых}(f)}{S_{п} \cdot \epsilon_0 \cdot U_2} \cdot \cos \left(2\pi \cdot \frac{t_3}{t_{п}} \right);$$

$$\epsilon'' = \frac{C_{oc} \cdot d \cdot U_{вых}(f)}{S_{п} \cdot \epsilon_0 \cdot U_2} \cdot \sin \left(2\pi \cdot \frac{t_3}{t_{п}} \right),$$

где ϵ_{oc} – емкость обратной связи, равная $2 \cdot 10^{-10}$ Ф; d – толщина испытуемого образца, м; $S_{п}$ – площадь испытуемого образца, м²; $U_{вых}(f)$ – амплитуда напряжения на осциллографе, В; U_2 – амплитуда напряжения на выходе генератора, В;

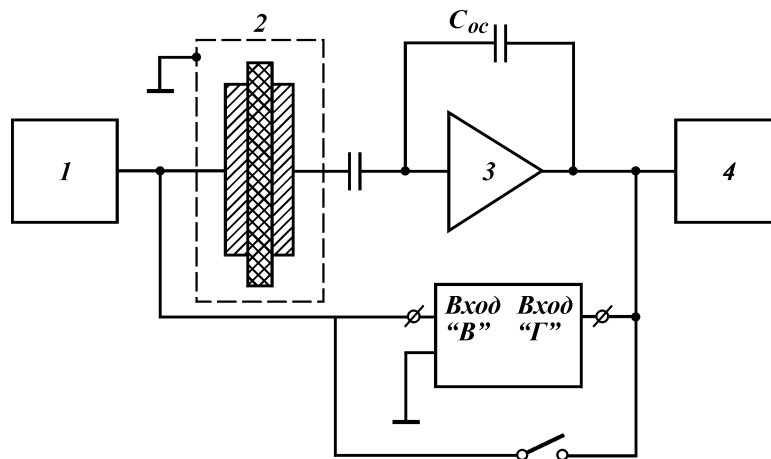


Рис. 2.3. Блок-схема низкочастотного диэлектрического спектрометра:
1 – генератор ГЗ-33; 2 – измерительная ячейка; 3 – спектрометр; 4 – двухканальный осциллограф С1-83; 5 – частотомер ЧЗ-34А; ϵ_{oc} – емкость обратной связи

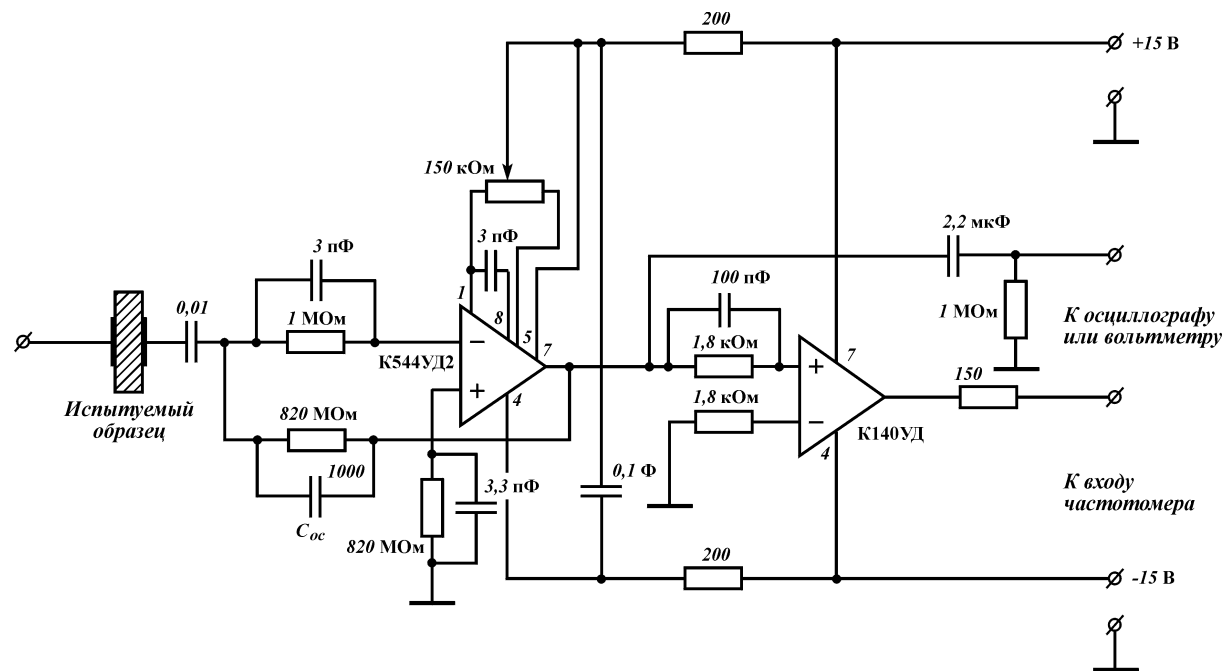


Рис. 2.4. Принципиальная электрическая схема низкочастотного диэлектрического спектрометра

t_3 – величина задержки временного сдвига сквозного тока по отношению к выходному напряжению с генератора, мкс; t_{Π} – период колебаний сигнала генератора, мкс.

В качестве эталонного образца использовался диоксан с $\epsilon_s = 2,26$. Во время эксперимента температура в измерительной ячейке поддерживалась с точностью 0,1 К. Расчет спектров ϵ' , ϵ'' и $\operatorname{tg} \delta$ проводился с помощью персонального компьютера ДВК-3. Один из измеренных в звуковом диапазоне частот электромагнитных колебаний спектр ϵ^* представлен на рис. 2.5.

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне радиочастот электромагнитного поля от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц и области температур 293–353 К измеряли методом сосредоточенной емкости на автоматическом временном диэлектрическом спектрометре, разработанном и сконструированном в Казанском институте биологии АН СССР [14, 37]. В спектрометре управляющий вычислительный комплекс 15-ВУМС 28-025 и комбинированный широкополосный стробоскопический осциллограф СК7-18 были заменены соответственно на диалоговый вычислительный комплекс ДВК-3 и рефлектометр Р5-11 (несколько переделанный). Вся процедура измерения, регистрации, масштабно-временной привязки, накопления и обработки данных осуществляется автоматически. Процесс управления спектрометром производится в диалоговом режиме. Результаты измерений представлялись в частотной области (FREQUENCY DOMAIN TREATMENT).

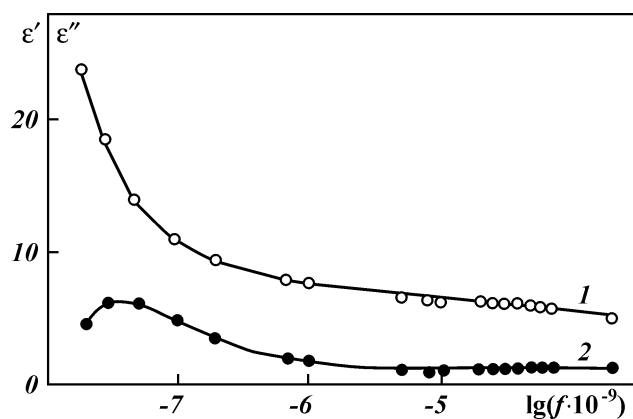


Рис. 2.5. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости образца сухого песчанника пласта Д₁ Уразметовской площади при температуре 293 К:
1, 2 – частотные зависимости соответственно относительной диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ''

Фрагмент установки временной диэлектрической спектроскопии (ВДС) и измерительных ячеек к ней изображены соответственно на рис. 2.6 и 2.7.

На рис. 2.8 изображено блок-схема установки ВДС [14], являющейся аналогом использованного спектрометра.

Суть метода ВДС во всех своих экспериментальных разновидностях заключается в регистрации искажений, претерпеваемых импульсом напряжения при отражении от испытуемого образца (диэлектрика) или прохождении через него [37, 111]. С помощью приведенной на рис. 2.9 общей блок-схемы экспериментальной установки методов ВДС [111] объясняется последовательность измерения спектра ϵ^* . Быстрорастущий скачок напряжения от генератора поступает на смеситель и регистрируется на экране стробоскопического осциллографа, где также регистрируется отраженный от диэлектрического образца сигнал, поступивший на смеситель с некоторой задержкой во времени, пропорциональной удвоенной длине коаксиального тракта от смесителя до границы раздела воздух – диэлектрик. Последующий традиционный анализ данных ВДС основывается на рассмотрении соотношения между падающим и отраженным сигналами.

Метод сосредоточенной емкости, положенный в основу спектрометра, отличается тем, что испытуемый образец помещает-

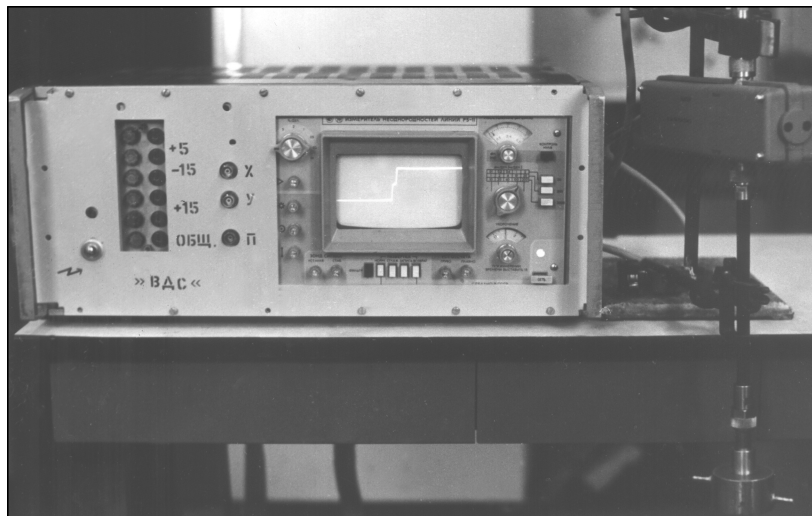


Рис. 2.6. Фрагмент установки ВДС



Рис. 2.7. Измерительные ячейки для установки ВДС

ся не между центральным и внешним проводниками коаксиальной линии, а на торце центрального проводника, как это изображено на рис. 2.10. Вследствие этого, ячейка с образцом представляет собой шунтирующий конденсатор, подключенный к отрезку коаксиальной линии. Эквивалентная схема измерительной ячейки представлена на рис. 2.10, . .

Для повышения разрешающей способности спектрометра был применен дифференциальный метод измерения, заключающийся в регистрации трех сигналов: $U_{кз}(t)$ (сигнал при короткозамкнутой коаксиальной линии); $U_э(t)$ (сигнал при заполнении ячейки эталонным веществом) и $U_и(t)$ (сигнал от ячейки с изучаемым объектом). Эти сигналы изображены на рис. 2.11 [37]. Регистрируемые сигналы после накопления и масштабнo-временной привязки записывались на гибкий диск.

Спектр комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$

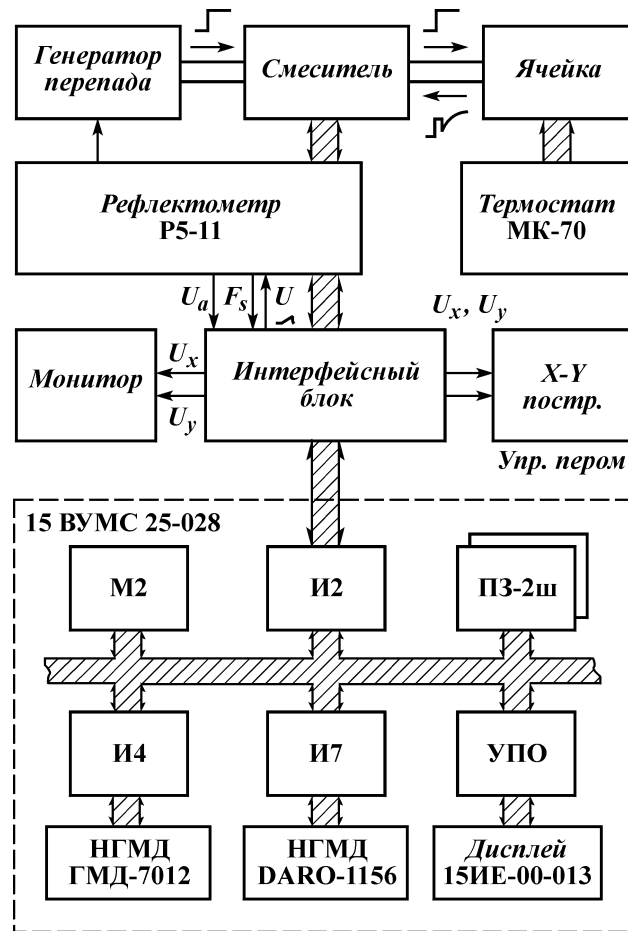


Рис. 2.8. Блок-схема установки ВДС:
И2 – плата параллельного обмена

получали из Фурье-анализа отношения падающего и отраженного сигналов.

Коэффициент отражения $\rho^*(\omega)$ для эквивалентной схемы, изображенной на рис. 2.10, ·, имеет следующий вид [111]:

$$\rho^* = \frac{1 - Z_0 C_0 i \omega \varepsilon^*(\omega)}{1 + Z_0 C_0 i \omega \varepsilon^*(\omega)} = \frac{\mathcal{L}[U_{\text{отр}}(t)]}{\mathcal{L}[U_{\text{пад}}(t)]},$$

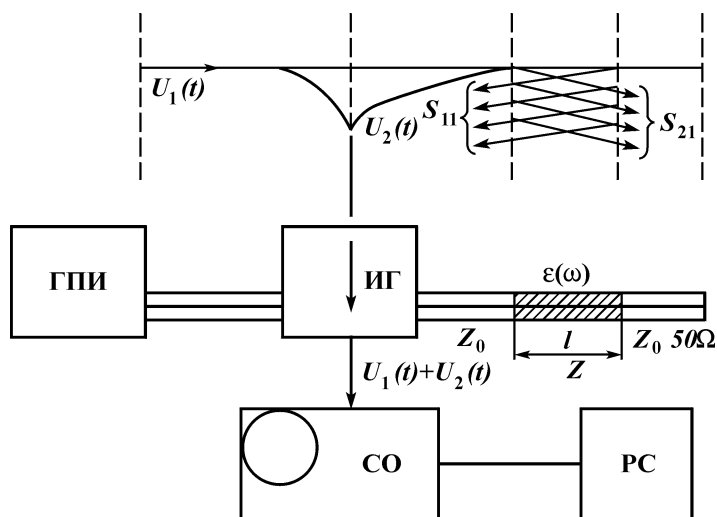


Рис. 2.9. Общая блок-схема экспериментальной установки методов ВДС: ГПИ – генератор прямоугольных импульсов; ИГ – измерительная головка (смеситель); СО – стробоскопический осциллограф; РС – регистрирующая система; $U_1(t)$ – падающий сигнал (быстрорастущий скачок напряжения); $U_2(t)$ – отраженный сигнал; l – толщина диэлектрика; Z_0 и Z – волновое сопротивление линии соответственно без диэлектрика и с диэлектриком

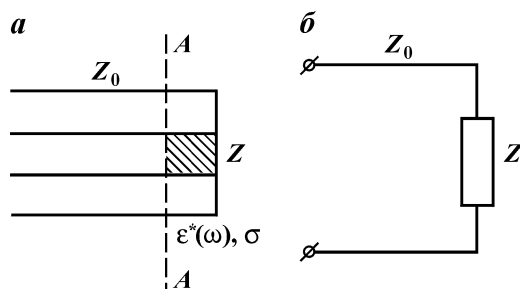


Рис. 2.10. Расположение исследуемого образца в коаксиальной линии для метода сосредоточенной емкости (\sharp); эквивалентная схема коаксиальной линии с образцом для метода сосредоточенной емкости (\cdot): Z_0 – волновое сопротивление коаксиальной линии без диэлектрика (50Ω); Z – волновое сопротивление линии с диэлектриком

где Z_0 – волновое сопротивление линии без диэлектрика (50Ω); \ddot{e}_0 – емкость пустой измерительной ячейки; L – оператор прямого преобразования Фурье – Лапласа; $U_{отр}(t)$ – отраженный сигнал; $U_{пад}(t)$ – падающий сигнал.

Величины $U_{пад}(t)$ и $U_{отр}(t)$ связаны с наблюдаемыми в эксперименте параметрами следующим образом:

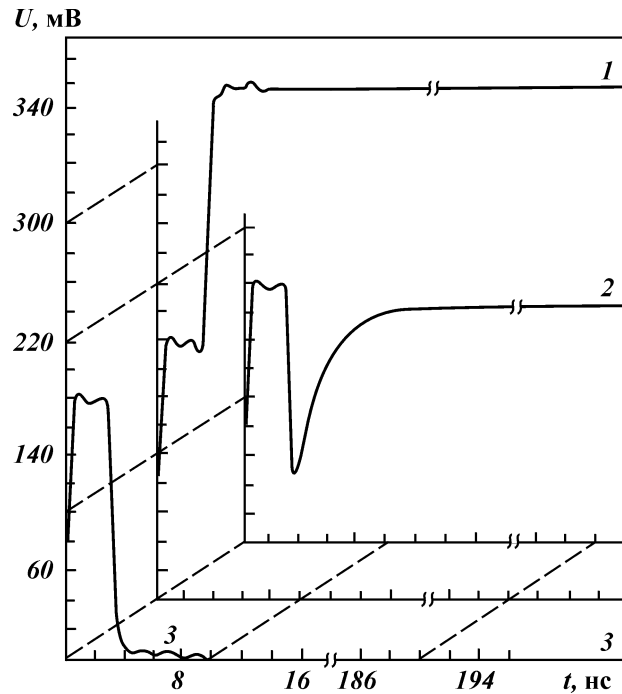


Рис. 2.11. Характерные сигналы ВДС – эксперимента:
 1 – диоксан (эталон); 2 – водный раствор миоглобина; 3 – короткое замыкание. Емкость ячейки $\epsilon_0 = 0,78$ пф; интервал между двумя выборками $w = 0,2$ нс; число накоплений $\bar{a} = 25$; число выборок $N = 1000$

$$U_{\text{пад}}(t) = f_1(t) = f_2(t) + f_3(t);$$

$$U_{\text{отр}}(t) = 2f_2(t) - f_1(t) = f_2(t) - f_3(t),$$

где $f_1(t)$, $f_2(t)$ и $f_3(t)$ – функции, получаемые после первичной обработки регистрируемых в эксперименте сигналов – $U_s(t)$, $U_{\text{кз}}(t)$ и $U_i(t)$ [14].

В качестве эталонных образцов были использованы диоксан с $\epsilon_s = 2,26$ и воздух с ($\epsilon_s = 1$). Интервал между двумя выборками w определялся природой испытуемого вещества, при общем числе выборок $N = 1000$. Число накоплений $\bar{a} = 25$. Емкость измерительной ячейки ϵ_0 варьировалась в довольно широких пределах в зависимости от типа измеряемой дисперсной системы. Температура измерительной ячейки поддерживалась с точностью 0,1 К.

FREQUENCY DOMAIN TREATMENT			
EPS1	EPS2	FR1	AFR
0.16730E+02	0.39103E-01	0.19953E+00	-0.37000E+01
0.16730E+02	0.49225E+01	0.25119E+00	-0.36000E+01
0.16729E+02	0.61963E-01	0.31623E+00	-0.35000E+01
0.16729E+02	0.77994E-01	0.39811E+00	-0.34000E+01
0.16728E+02	0.98161E-01	0.50119E+00	-0.33000E+01
0.16726E+02	0.12352E+00	0.63096E+00	-0.32000E+01
0.16724E+02	0.15540E+00	0.79433E+00	-0.31000E+01
0.16719E+02	0.19542E+00	0.10000E+01	-0.30000E+01
0.16713E+02	0.24560E+00	0.12589E+01	-0.29000E+01
0.16703E+02	0.30834E+00	0.15849E+01	-0.28000E+01
0.16687E+02	0.38649E+00	0.19953E+01	-0.27000E+01
0.16661E+02	0.48323E+00	0.25119E+01	-0.26000E+01
0.16622E+02	0.60176E+00	0.31623E+01	-0.25000E+01
0.16561E+02	0.74466E+00	0.39811E+01	-0.24000E+01
0.16468E+02	0.91243E+00	0.50119E+01	-0.23000E+01
0.16328E+02	0.11009E+01	0.63096E+01	-0.22000E+01
0.16127E+02	0.12971E+01	0.79433E+01	-0.21000E+01
0.15852E+02	0.14748E+01	0.10000E+02	-0.20000E+01
0.15509E+02	0.15935E+01	0.12589E+02	-0.19000E+01
0.15138E+02	0.16137E+01	0.15849E+02	-0.18000E+01
0.14815E+02	0.15386E+01	0.19953E+02	-0.17000E+01
0.14583E+02	0.14482E+01	0.25119E+02	-0.16000E+01
0.14371E+02	0.14075E+01	0.31623E+02	-0.15000E+01
0.14136E+02	0.13341E+01	0.39811E+02	-0.14000E+01
0.13979E+02	0.12526E+01	0.50119E+02	-0.13000E+01
0.13803E+02	0.12193E+01	0.63096E+02	-0.12000E+01
0.13652E+02	0.11774E+01	0.79433E+02	-0.11000E+01
0.13472E+02	0.11098E+01	0.10000E+03	-0.10000E+01
0.13342E+02	0.10713E+01	0.12589E+03	-0.90000E+00
0.13239E+02	0.10064E+01	0.15849E+03	-0.80000E+00
0.13133E+02	0.95676E+00	0.19953E+03	-0.70000E+00
0.13119E+02	0.87044E+00	0.25119E+03	-0.60000E+00
0.13261E+02	0.77264E+00	0.31623E+03	-0.50000E+00
0.13825E+02	0.93585E+00	0.39811E+03	-0.40000E+00
0.14353E+02	0.19368E+01	0.50119E+03	-0.30000E+00
0.13875E+02	0.34171E+01	0.63096E+03	-0.20000E+00
0.12768E+02	0.40335E+01	0.79433E+03	-0.10000E+00
0.11764E+02	0.50487E+01	0.10000E+04	-0.15199E-05
0.10299E+02	0.42200E+01	0.12589E+04	0.99998E-01
0.99791E+01	0.42536E+01	0.15849E+04	0.20000E+00

Рис. 2.12. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости сухого песчаника пласта БС₁₀ Мартемьяновского-Тетеревского месторождения, насыщенного водой, при температуре 297 К:
 EPS1 – ϵ' ; EPS2 – ϵ'' ; FR1 – f , МГц; AFR – $\lg(f \cdot 10^{-9})$; M = 25; N = 1000;
 $C_0 = 0,764$ пФ; $w = 0,0623$ нс; эталон – воздух

Распечатка одного из массы измеренных спектров ϵ^* изображена на рис. 2.12.

Более подробная информация о конструкции установки, измерительных ячеек, принципах метода, алгоритмах и программном обеспечении содержится в работе [14].

Диэлектрические параметры спектров определялись по формулам и правилам, изложенным в работе [122].

Погрешности измерений диэлектрических параметров на низкочастотном и высокочастотном спектрометрах являются сравнимыми по величине и составляют 2–3 % по ϵ' , 3–5 % по ϵ'' , 3 % по ϵ_s , 10 % по ϵ_∞ , 4–5 % по $\Delta\epsilon$, 4–6 % по $\text{tg } \delta$ и 7–8 % по τ [80].

В качестве контрольного параметра в звуковом диапазоне частот электромагнитного поля на частоте из интервала 20–100 Гц, а в радиочастотном – на частоте $2 \cdot 10^5$ Гц оценивалась удельная электропроводность σ по вытекающей из соотношения для ϵ^* (1.3) формуле:

$$\sigma = 2\pi f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''.$$

На границе звукового и радиочастотного диапазонов частот электромагнитного поля спектры ϵ^* изученных дисперсных систем не состыковывались [78].

Поскольку, как уже упоминалось, в нефтяных коллекторах для насыщающих пласт флюидов влияние температуры преобладает над влиянием давления [112], то неучет давления при измерениях не исказит спектры ϵ^* моделей остаточной нефти и сухих горных пород, насыщенных различными жидкостями.

Глава 3

КАТАЛОГ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ МОДЕЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

С целью идентификации видов коллоидных частиц, составляющих насыщающую продуктивный коллектор (пластовую), извлекаемую и остаточную нефти, были изучены спектры комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* в диапазоне частот электромагнитного поля от $2 \cdot 10^2$ до $3 \cdot 10^9$ Гц и области температур 293–353 К модельных дисперсных систем – неонолов ОП-10 и АФ₉-12 и их растворов в дистиллированной воде с массовыми долями 1; 5; 18,1; 21,6 и 86 % [76, 77, 80].

3.1. КОЛЛОИДНЫЕ ЧАСТИЦЫ ТИПА СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР

Поскольку граничные слои жидкостей были идентифицированы по диэлектрическим спектрам в диапазоне частот приблизительно 10^2 – 10^7 Гц, то выявление наиболее крупных молекулярных агрегатов (НКМА) в модельных дисперсных системах было проведено по спектрам ϵ^* , измеренным в интервале частот $2 \cdot 10^2$ – $2 \cdot 10^5$ Гц [76].

В изученной области температур значения низкочастотной удельной электропроводности для неонолов ОП-10 и АФ₉-12, являющихся полимерами (олигомерами), сравнимы по величине и группируются вокруг верхнего предела σ для дистиллированной воды 10^{-8} – 10^{-6} См/м, относящейся к диэлектрикам, а соответствующие неонолам величины статической диэлектрической проницаемости ϵ_s имели аномально высокие значения ($\epsilon_s = 7 \cdot 10^2$ – $6 \cdot 10^3$). Изменения величины σ с ростом концентрации неонола в водном растворе при фиксированной температуре оцениваются как небольшие. Значения удельной электропроводности σ для растворов неонолов группируются вокруг величины 10^{-6} См/м, характеризующие растворы величины ϵ_s лежат в пределах $6,5 \cdot 10^2$ – $3,3 \cdot 10^3$. Часть из исследованных в работе [76] температурных зависи-

мостей σ для неонов и их водных растворов изображена на рис. 3.1. Из этих зависимостей следует, что для данных систем удельная электропроводность уменьшается сложным образом с ростом температуры. При температурах, близких к температуре плавления ОП-10 и АФ₉-12 (соответственно 303 и 318 К), наблюдаются скачкообразные изменения σ . По сравнению с неонами, для их растворов это явление выражено более слабо. Подобные явления характеризуют и температурные зависимости ϵ_s [76]. Более высокие значения σ и ϵ_s для неонов по сравнению с их водными растворами обусловлены в основном более высоким содержанием в неонах ионных примесей (ответственных за электропроводность), чем в их водных растворах. Полученные температурные зависимости σ для данных систем имеют противоположный ход по отношению к экспериментальным зависимостям $\lg \sigma - 1/T$ для полимеров с ионной проводимостью, представленным в работах [6, 131]. С учетом значений величин σ и ϵ_s и хода температурных зависимостей σ диэлектрическая дисперсия на низких частотах для неонов и их растворов определяется в основном паразитным эффектом приэлектродной поляризации, накладывающейся на этих частотах на область дисперсии, связанную с тепловой ориентационной или ионной поляризацией коллоидных частиц. Этим обстоятельством вызвано

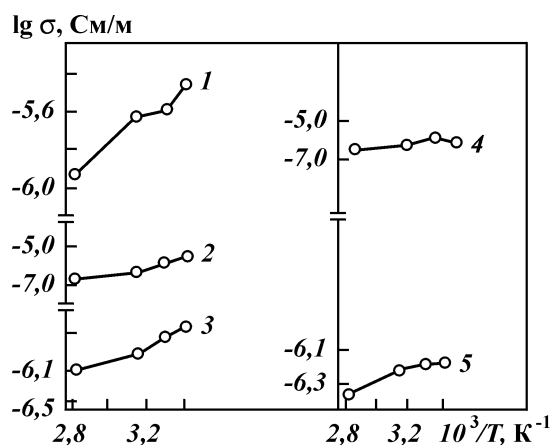


Рис. 3.1. Температурные зависимости удельной электропроводности σ для неонов и их водных растворов: 1 – неон АФ₉-12; 2 – раствор неона ОП-10 концентрации 1 %; 3 – раствор АФ₉-12 – 5 %; 4 – раствор ОП-10 – 18,1 %; 5 – раствор ОП-10 – 21,6 %

представление измеренных диэлектрических спектров в форме “тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta - \lg f$ ”.

Часть из рассмотренных в работе [76] спектров $\text{tg } \delta$ неонолов и их растворов изображена на рис. 3.2–3.4. В исследованной области температур в спектрах всех изученных систем была обнаружена интенсивная полоса поглощения радиоволн (релаксация), обусловленная в значительной мере электропроводностью неонолов и их растворов. Для растворов неонолов не исключается механизм поляризации поверхности раздела Максвелла – Вагнера (разновидность тепловой ионной поляризации) [9]. В определенной мере это подтверждается более низкими значениями по сравнению с неонолами величин максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$ [76] и видом спектров в исследованном диапазоне частот (см. рис. 3.2–3.4). Большинство спектров изученных систем не соответствует в полной мере принципу Кронига – Крамерса [9], т.е. ширина кривой $\text{tg } \delta(\lg f)$ на полу-

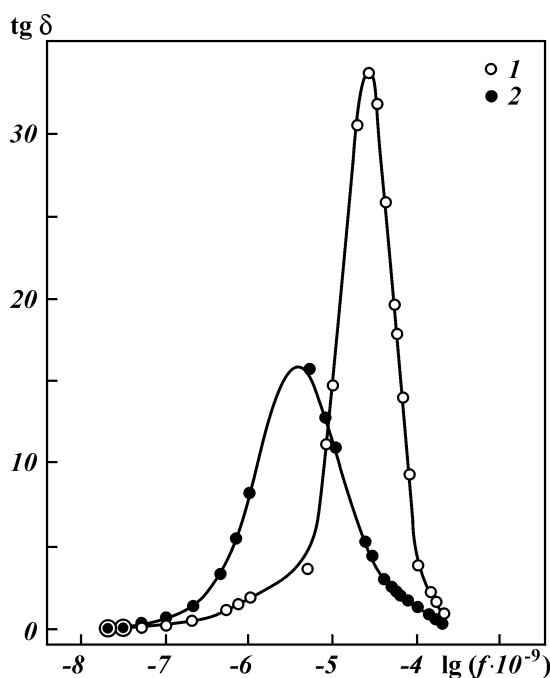


Рис. 3.2. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для неонолов – ОП-10 (1) и АФ₉-12 (2) при температуре плавления

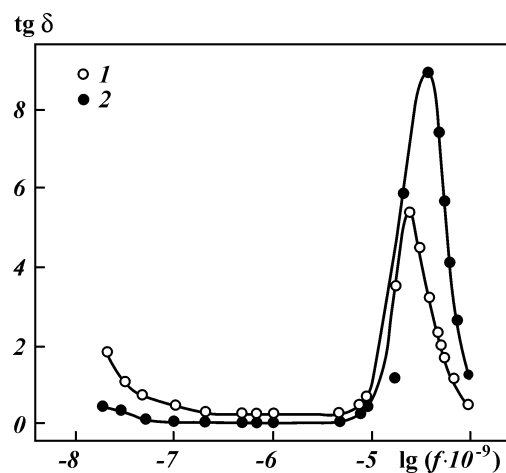


Рис. 3.3. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для водных растворов неонов – ОП-10 (1) и АФ₉-12 (2) концентрации 1 % при температуре плавления

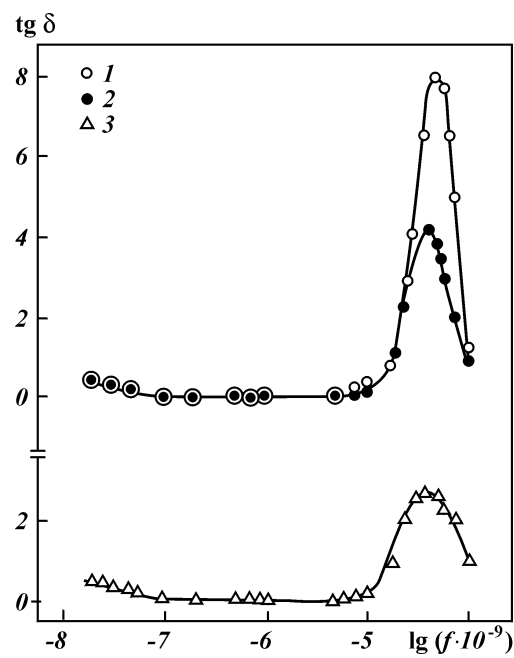


Рис. 3.4. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для водных растворов неонов – ОП-10 концентрации 5 % (1), АФ₉-12 – 18,1 % (2) и ОП-10 – 21,6 % (3) при температуре плавления

высоте диэлектрической релаксации $\Delta f_{1/2}$ меньше 1,19 декады (при $\Delta f_{1/2} = 1,19$ декады исследованная система характеризуется одним временем релаксации τ). Для более простых систем по сравнению с дисперсными системами – неонолы и их растворы, нарушение принципа Кронига – Крамерса обычно связывают с неадекватным определением кривой $\text{tg } \delta(\lg f)$, вследствие произвола в выборе низко-частотной удельной электропроводности σ .

3.1.1. Температурные зависимости диэлектрических параметров неонолов

Также как и температурные зависимости удельной электропроводности σ неонолов (см. рис. 3.1), представленные на рис. 3.5 аналогичные зависимости структурного параметра ϵ_∞ и величины $\text{tg } \delta_m$ характеризуются изломами в областях температур, близких к температурам плавления ОП-10 и АФ₉-12.

Ход температурных зависимостей σ , ϵ_∞ и $\text{tg } \delta_m$ для неонолов ОП-10 и АФ₉-12 имеет общие закономерности, но по степени изменения этих параметров при температурах, близких к температурам плавления неонолов, существенно различается.

Анализ термодинамической устойчивости к агрегации коллоидных частиц неонолов типа НКМА, идентифицированных

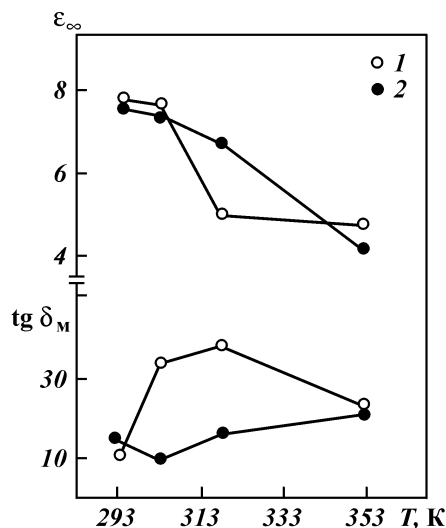


Рис. 3.5. Температурные зависимости высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ и максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$ для – ОП-10 (1) и АФ₉-12 (2)

по первой релаксации в исследованных спектрах $\text{tg } \delta$, показал следующее.

Для фазы неолола ОП-10, представленной крупными кристаллическими агрегатами в изотропной среде (аналог НКМА), с ростом температуры от 293 до 303 К величина ϵ_{∞} слабо уменьшается (слабая агрегация частиц типа НКМА), что сопровождается резким уменьшением величины σ [76] и ростом $\text{tg } \delta_m$ (увеличением числа этих частиц). При дальнейшем увеличении температуры от 303 до 318 К величина ϵ_{∞} резко уменьшилась (сильная агрегация частиц типа НКМА), величина σ резко увеличилась [76], а рост $\text{tg } \delta_m$ замедлился (уменьшился рост числа этих частиц). Следовательно, в результате плавления крупных кристаллических агрегатов при температурах, превышающих 303 К, произошел фазовый переход этих агрегатов из кристаллической фазы в изотропную. При увеличении температуры от 318 до 353 К величина ϵ_{∞} практически не изменяется (отсутствует заметная агрегация частиц типа НКМА), а параметр $\text{tg } \delta_m$ сильно уменьшается (снижается число этих частиц). Таким образом, при температурах, превышающих 318 К, произошло расслоение фазы крупных кристаллических агрегатов в изотропной среде на две фазы с преимущественным выделением изотропной фазы.

Для фазы неолола АФ₉-12, состоящей из крупных кристаллических агрегатов в изотропной среде (аналог НКМА), с ростом температуры от 293 до 303 К величина ϵ_{∞} уменьшается более заметно, чем в случае ОП-10 (умеренная агрегация частиц типа НКМА) и сопровождается уменьшением удельной электропроводности σ (см. рис. 3.1), при этом наблюдается заметное снижение величины $\text{tg } \delta_m$ (уменьшение числа этих частиц). При увеличении температуры от 303 до 318 К наблюдается более заметное уменьшение величины ϵ_{∞} , чем в предыдущем температурном интервале (более заметная агрегация частиц типа НКМА), величина σ остается неизменной, а значение $\text{tg } \delta_m$ увеличивается (рост числа этих частиц). Таким образом, при температурах, превышающих 303 К происходит расслоение кристаллической фазы с выделением изотропной. С ростом температуры от 318 до 353 К величина ϵ_{∞} резко уменьшается (сильная агрегация частиц типа НКМА), величина σ уменьшается, значение $\text{tg } \delta_m$ слабо увеличивается (умеренный рост числа этих частиц). Следовательно, в результате плавления крупных кристаллических агрегатов при температурах, превышающих 318 К, произошел фазовый переход оставшихся после расслоения агрегатов из кристаллической фазы в изотропную.

Рис. 3.6. Температурные зависимости времени релаксации τ для неонолов – ОП-10 (1) и АФ₉-12 (2)

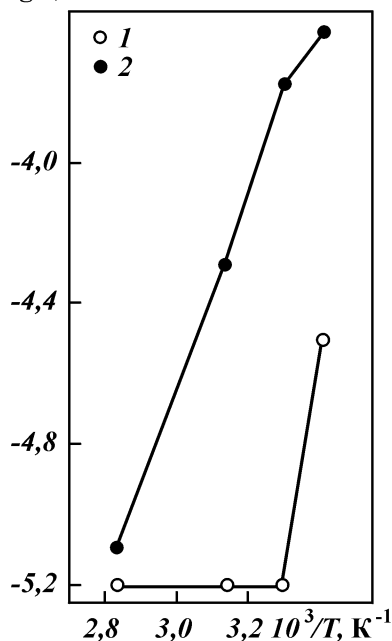
Из приведенных на рис. 3.6 температурных зависимостей наивероятнейшего времени диэлектрической релаксации τ для ОП-10 и АФ₉-12 следует, что они имеют неаррениуссовский вид, т.е. по ним нельзя определить энергию активации диэлектрической релаксации с использованием формулы (1.6).

Об агрегативной устойчивости НКМА в неонолах можно получить информацию из зависимостей $\tau(T)$. Смещение τ в сторону больших значений свидетельствует о более высокой степени агрегативной устойчивости коллоидных частиц определенного вида [76]. Степень агрегативной устойчивости определяется изменением вязкости среды, окружающей коллоидную частицу (локальной вязкости, микровязкости), в результате воздействия на нее, например, тепловым полем, и оцениваемой с помощью уравнения (1.10).

При повышении температуры от 293 до 303 К степень агрегативной устойчивости НКМА в неоноле ОП-10 резко уменьшается, а в интервале температур от 303 до 353 К сохраняется неизменной. С ростом температуры от 293 до 303 К степень агрегативной устойчивости НКМА в неоноле АФ₉-12 снижается, в интервале 303–318 К темп снижения этого параметра увеличивается, с повышением температуры от 318 до 353 К темп снижения степени агрегативной устойчивости замедляется.

Коллоидные частицы типа НКМА неонола АФ₉-12 характеризуются более высокой степенью агрегативной устойчивости по сравнению с аналогичными в ОП-10 в области температур от 293 до 353 К. С ростом температуры в этом интервале значения времен релаксации τ для неонолов уменьшаются с $2,274 \cdot 10^{-4}$ до $6,3 \cdot 10^{-6}$ с.

$\lg \tau, \text{с}$



Скачкообразные изменения степени агрегативной устойчивости частиц типа НКМА в неонолах в исследованном интервале температур подтверждают фазовые переходы и критические явления (расслоение кристаллической фазы) в этих системах. При температурах выше 318 К неонолы ОП-10 и АФ₉-12 близки к однофазным жидкостям, сравнимым по степени упорядоченности с изотропными. Очевидно, что различие в степени упорядоченности таких жидкостей, представленных ОП-10 и АФ₉-12, обусловлено существенным различием степеней агрегативной устойчивости НКМА этих неонов.

3.1.2. Температурные зависимости диэлектрических параметров водных растворов неонов

Анализ температурных зависимостей ϵ_∞ , σ и τ дает качественную характеристику структуры и свойств изучаемых систем. Вследствие заметного влияния электропроводности на величину структурного параметра ϵ_∞ растворов неонов [76], представляется некорректным использование этого параметра для оценки термодинамической устойчивости к агрегации частиц типа НКМА и структурирования этих растворов.

Как уже отмечалось, на температурных зависимостях σ для растворов неонов наблюдаются скачкообразные изменения этого параметра в областях температур, близких к температурам плавления ОП-10 и АФ₉-12 (см. рис. 3.1), но менее выраженные чем для неонов [76]. Это означает, что представленная НКМА фаза растворов неонов склонна к расслоению на две фазы при указанных температурах.

Из представленных на рис. 3.7–3.10 температурных зависимостей $\lg \delta_m$ и τ следует, что растворы неонов характеризуются скачкообразным ходом зависимостей $\lg \delta_m(i)$, за исключением раствора АФ₉-12 концентрации 5 % (где $\lg \delta_m(i) = \text{const}$). Следовательно, при температурах плавления неонов, входящих в эти растворы, изменения числа частиц типа НКМА являются резкими, т.е. фаза НКМА в растворах неонов склонна к расслоению при этих температурах.

Аналогично неонам, температурные зависимости динамического параметра τ для растворов неонов имеют неаррениуссовский вид. В области температур 293–353 К значения τ для этих растворов лежат в пределах $(3,18 \pm 6,37) \cdot 10^{-6}$ с. Раствор

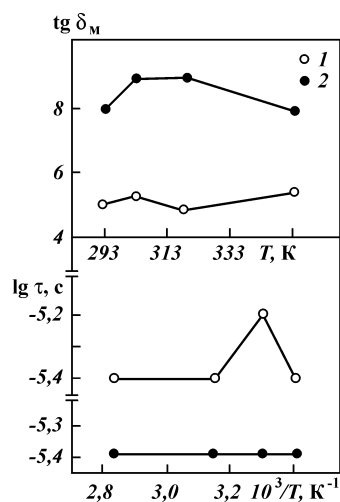


Рис. 3.7. Температурные зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_M$ и времени релаксации τ для водных растворов неонолов – ОП-10 (1) и АФ₉-12 (2) концентрации 1 %

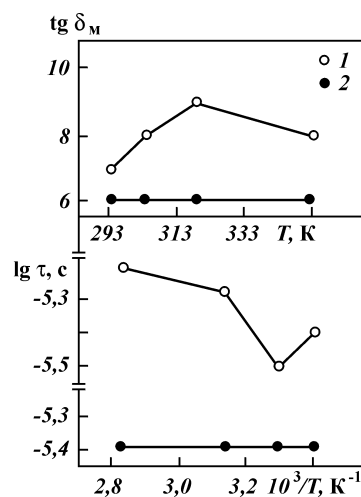


Рис. 3.8. Температурные зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_M$ и времени релаксации τ для водных растворов неонолов – ОП-10 (1) и АФ₉-12 (2) концентрации 5 %

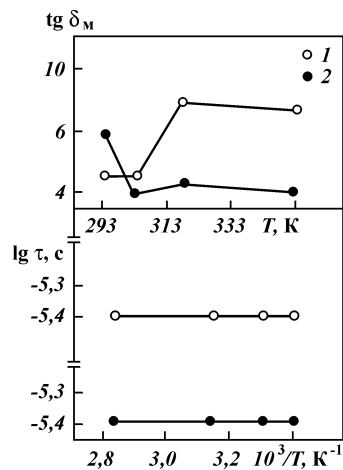


Рис. 3.9. Температурные зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_M$ и времени релаксации τ для водных растворов неонолов – ОП-10 (1) и АФ₉-12 (2) концентрации 18,1 %

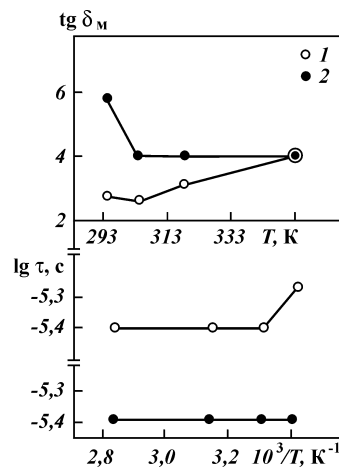


Рис. 3.10. Температурные зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_M$ и времени релаксации τ для водных растворов неонолов – ОП-10 (1) и АФ₉-12 (2) концентрации 21,6 %

ОП-10 концентрации 18,1 % и растворы АФ₉-12 характеризуются временем релаксации τ , которое не зависит от температуры и составляет $4 \cdot 10^{-6}$ с, т.е. одинаковой степенью агрегативной устойчивости НКМА этих растворов. Анализ агрегативной устойчивости НКМА раствора ОП-10 концентрации 5 % показал, что при температурах, превышающих 318 К, коллоидные частицы типа НКМА выпадают в осадок. Фаза НКМА остальных растворов неонолов при температурах, начиная с 303 К и выше, только склонна к расслоению на две фазы [76]. Не исключено, что для изученных растворов неонолов температуры 303 и 318 К, близкие к температурам плавления ОП-10 и АФ₉-12, отражают соответственно нижнюю и верхнюю критические температуры расслоения.

3.1.3. Концентрационные зависимости диэлектрических параметров водных растворов неонолов

Если для неонолов, по крайней мере в области температуры их плавления и ниже ее, коллоидные частицы типа НКМА являются тиксотропными сетчатыми структурами, то вид частиц типа НКМА в концентрированных водных растворах неонолов следует уточнить.

На рис. 3.11 изображены концентрационные зависимости

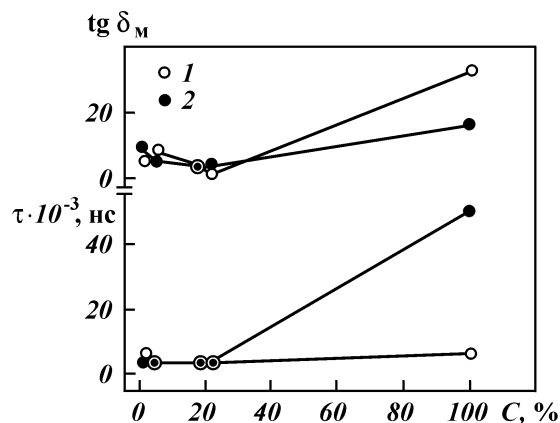


Рис. 3.11. Зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$ и времени релаксации τ от концентрации C неонола в водном растворе при температуре плавления: 1 — ОП-10; 2 — АФ₉-12

диэлектрических параметров растворов неонолов, находящихся в критическом состоянии [4].

При концентрациях неонолов в растворах, меньших или равных 21,6 %, наблюдается фазовый переход фазы тиксотропных сетчатых структур в фазу фрагментов пространственных сеток (ФПС), характеризующийся достаточно резкими изменениями числа и агрегативной устойчивости, участвующих в этом переходе частиц типа НКМА.

3.2. ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ

Образование гелеобразных структур в водных растворах неонола происходит при очень высоких его концентрациях. Подобные структуры более тонкодисперсные, чем коллоидные частицы типа ФПС. Поэтому выявление гелеобразных коллоидных частиц в водном растворе неонола ОП-10 концентрации 86 % по спектрам ϵ^* было проведено в диапазоне радиочастот электромагнитного поля ($2 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^9$ Гц) [77].

Измеренная на частоте $2 \cdot 10^5$ Гц величина удельной электропроводности раствора с ростом температуры снижалась сложным образом от $7,9 \cdot 10^{-7}$ до $7,3 \cdot 10^{-8}$ См/м. Судя по значениям σ , изученный раствор в диапазоне радиочастот является диэлектриком. В областях температур 303 и 318 К зависимость $\lg \sigma - 1/f$ характеризуется изломами [77].

На рис. 3.12 видно, что представленные на плоскости $\epsilon'' - \epsilon'$ спектры ϵ^* раствора ОП-10 состоят из двух перекрывающихся

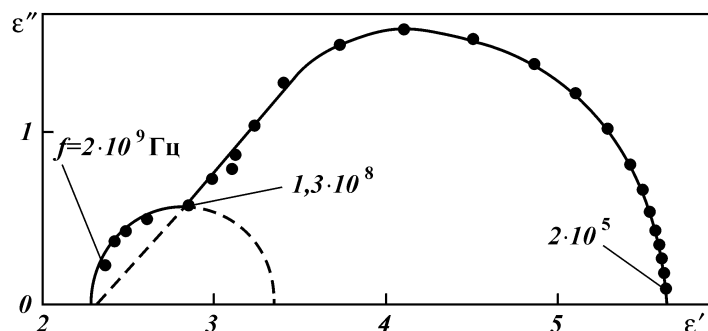


Рис. 3.12. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости для водного раствора неонола ОП-10 концентрации 86 % при температуре 303 К: $f = 2 \cdot 10^5$; $1,3 \cdot 10^8$ и $2 \cdot 10^9$ Гц – значения граничных частот соответственно для второй и последней релаксаций в спектре

релаксаций. Выявленная в интервале частот спектра $2 \cdot 10^5$ – $2 \cdot 10^8$ Гц вторая релаксация подчиняется соотношению Коула – Дэвидсона [122]

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) / (1 + i\omega\tau)^\beta, \quad (3.1)$$

где β – параметр, учитывающий асимметрию функции распределения времен релаксации ($0 \leq \beta \leq 1$).

Установленная в интервале частот $1,3 \cdot 10^8$ – $3 \cdot 10^9$ Гц последняя в спектре релаксация описывается формулой Дебая для простого релаксационного процесса с одним временем релаксации [6]

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) / (1 + i\omega\tau). \quad (3.2)$$

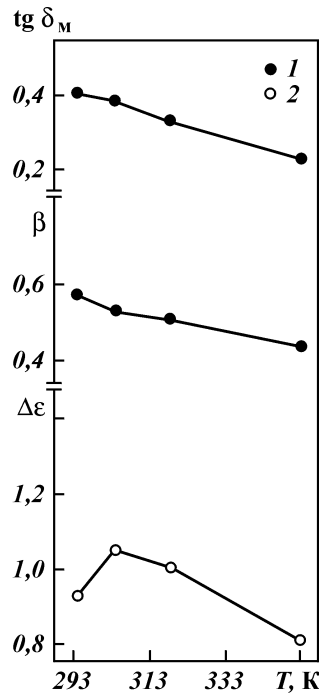


Рис. 3.13. Температурные зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$, параметра асимметрии β , диэлектрической дисперсии $\Delta\varepsilon$ для водного раствора неонола – ОП-10 концентрации 86 %: 1, 2 – соответственно вторая и последняя релаксации в спектре

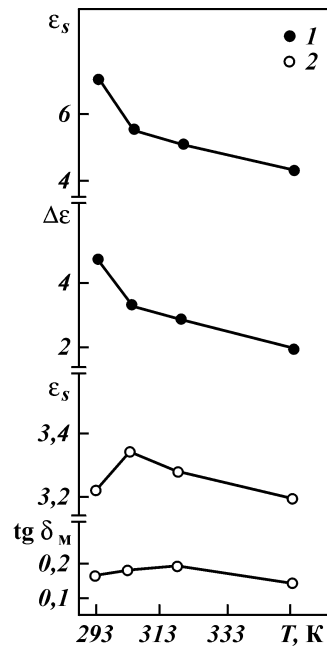
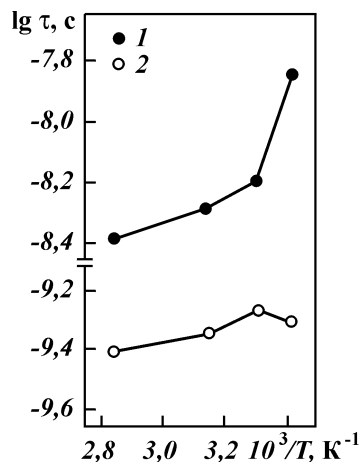


Рис. 3.14. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ε_s , диэлектрической дисперсии $\Delta\varepsilon$, максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$ для водного раствора неонола – ОП-10 концентрации 86 %: 1, 2 – соответственно вторая и последняя релаксации в спектре

Рис. 3.15. Температурные зависимости времени релаксации τ для водного раствора ОП-10 концентрации 86 %: 1, 2 – соответственно вторая и последняя релаксации в спектре



Диэлектрическая дисперсия второй релаксации определяется существованием в растворе фазы коллоидных частиц типа гелеобразных структур, а последней – включениями связанной воды в этих структурах.

На рис. 3.13 – 3.14 изображены температурные зависимости диэлектрических параметров, характеризующих вторую и последнюю релаксации в спектрах изучаемого раствора.

Характеризующий вторую релаксацию параметр асимметрии β с ростом температуры уменьшается с 0,57 до 0,43. В области температур 303 К на зависимости $\beta(i)$ отмечается излом.

Зависимости $lg \tau - 1/i$ для обеих релаксаций имеют неарениуссовский вид. В исследованном температурном диапазоне значения τ , относящиеся ко второй и последней релаксациям в спектре, лежат в пределах соответственно 4–14,1 и 0,392–0,522 нс.

Релаксации характеризуются совпадением хода температурных зависимостей структурных параметров ϵ_s и $\Delta\epsilon$. Это означает, что отсутствуют признаки расслоения фазы раствора ОП-10, представленной гелеобразными коллоидными частицами, и включенной в них связанной воды. Вместе с тем, изломы в областях температур 303 и 318 К на зависимостях $\sigma(T)$, $\epsilon_s(T)$, $\Delta\epsilon(T)$, $tg \delta_m(T)$ и $\tau(i)$ обусловлены перестройкой с повышением температуры пространственной сетки геля при фазовом переходе от состояния “гель” к состоянию “гель – псевдогель – вязкий раствор”. При этом переходе концентрация кинетических элементов пространственной сетки геля заметно уменьшается, поскольку с ростом температуры от 293 до 353 К величина $tg \delta_m$ снижается от 0,4 до 0,23. В случае включений связанной воды в геле, наблюдаются фазовые переходы высшего порядка, обусловленные структурными перестройками молекулярных агрегатов связанной воды в ходе вызванного повышением температуры перехода “связанная вода – свободная вода”, рассмотренного в работе [29].

3.3. МИЦЕЛЛЫ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ

Многообразие видов мицелл установлено в водных растворах НПАВ низких концентраций, но значительно превышающих ККМ. Поскольку мицеллы более тонкодисперсные коллоидные частицы, чем молекулярные агрегаты типа ФПС, то идентификация их видов по спектрам ϵ^* водных растворов неонолов ОП-10 и АФ₉-12 концентрации 1 % была проведена в диапазоне радиочастот электромагнитного поля от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц [77].

Измеренные в интервале температур от 293 до 353 К величины σ для данных растворов неонолов имеют значения меньше, чем 10^{-8} См/м, т.е. в диапазоне радиочастот эти растворы ведут себя как типичные диэлектрики.

Спектры ϵ^* низкоконтрированных растворов неонолов на плоскости $\epsilon'' - \epsilon'$ в интервале частот от $2 \cdot 10^5$ до $3,2 \cdot 10^8$ Гц имеют вид, далекий от традиционных диаграмм (рис. 3.16 и 3.17). Диэлектрическая дисперсия составляющих их релаксаций подчиняется правилу m -й степени и задается соотношением (1.5). Последняя в спектрах релаксация ($\Delta f = 3,2 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^9$ Гц) представлена в координатах $\lg f - \lg f$. В спектрах раствора ОП-10 установлено 5, а раствора АФ₉-12 – 4

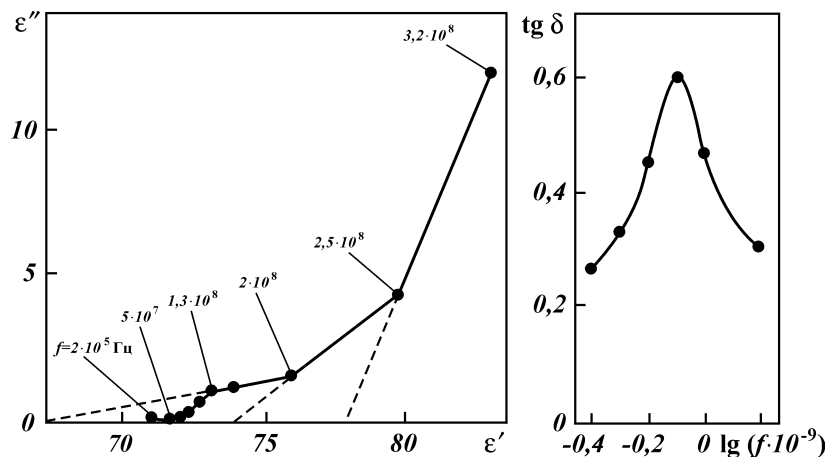


Рис. 3.16. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости и частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\lg \delta$ для водного раствора неонола ОП-10 концентрации 1 % при температуре 303 К:

$f = 2 \cdot 10^5$; $5 \cdot 10^7$, $1,3 \cdot 10^8$ и $2,5 \cdot 10^8 - 3,2 \cdot 10^8$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой, пятой-шестой релаксаций в спектре; $\lg \delta = F(f)$ – последняя релаксация в спектре

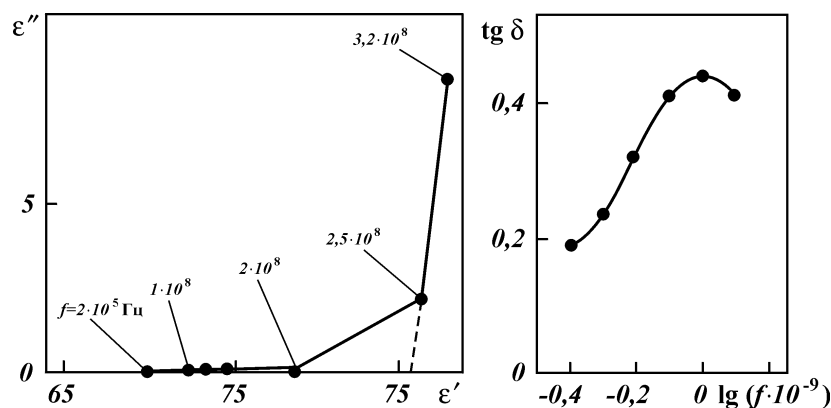


Рис. 3.17. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости и частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для водного раствора неонла АФ₉-12 концентрации 1 % при температуре 318 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $1 \cdot 10^8$, $2 \cdot 10^8$ и $2,5 \cdot 10^8$ – $3,2 \cdot 10^8$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой-пятой релаксаций в спектре;
 $\text{tg } \delta = F(f)$ – последняя релаксация в спектре

релаксации. Виды мицелл, идентифицированных по данным релаксациям, приведены в табл. 3.1.

В спектрах растворов ОП-10 и АФ₉-12 релаксация, определяемая цилиндрическими мицеллами, формально состоит из двух релаксаций, четко разделяющихся на диаграмме (см. рис. 3.16 и 3.17). Возможно это обусловлено существованием в данных растворах двух типов цилиндрических мицелл, различающихся по степени их упорядоченности (природа релаксации m -й степени не исключает такой вариант [118]).

При температурах 303 и 318 К для выявленных видов мицелл в растворах ОП-10 и АФ₉-12 установлены изломы на соответствующих им температурных зависимостях структур-

г. 3.1

Виды мицелл в водных растворах ОП-10 и АФ₉-12 концентрации 1 %

Раствор	Интервал частот релаксации, Гц	Вид мицелл
Раствор ОП-10	$2 \cdot 10^5$ – $(2-6,3) \cdot 10^7$ $(2-6,3) \cdot 10^7$ – $(0,5-1,3) \cdot 10^8$ $(0,5-1,3) \cdot 10^8$ – $(1,6-2,5) \cdot 10^8$ $(1,6-2,5) \cdot 10^8$ – $(3,2-4) \cdot 10^8$ $(3,2-4) \cdot 10^8$ – $3 \cdot 10^9$	Пластиначатые Палочкообразные Дискообразные Цилиндрические Сферические
Раствор АФ ₉ -12	$2 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^8$ $1 \cdot 10^8$ – $2,5 \cdot 10^8$ $2,5 \cdot 10^8$ – $3,2 \cdot 10^8$ $3,2 \cdot 10^8$ – $3 \cdot 10^9$	Палочкообразные Дискообразные Цилиндрические Сферические

ного параметра ϵ_{∞} и показателя m , контролирующего изменение числа мицелл данного вида при изменениях температуры раствора (рис. 3.18 и 3.19).

На примере дискообразных мицелл раствора ОП-10, отражаемых четвертой релаксацией в спектре (см. рис. 3.18), проведен анализ термодинамической устойчивости данных мицелл к агрегации с оценкой изменений их числа.

Для фазы раствора ОП-10, представленной дискообразными мицеллами, с повышением температуры от 293 до 303 К значение ϵ_{∞} резко снижается (сильная агрегация мицелл) при слабом уменьшении числа мицелл. В интервале температур от 303 до 318 К величина ϵ_{∞} фактически не изменяется (слабая дезагрегация мицелл), а число мицелл резко уменьшается. Из этого следует, что при температурах выше 303 К начинается расслоение фазы дискообразных мицелл на две фазы. С ростом температуры от 318 до 353 К значение ϵ_{∞} достаточно резко уменьшается (достаточно сильная агрегация мицелл), число же мицелл не изменяется. Следовательно, при температурах выше 318 К фаза дискообразных мицелл окончательно

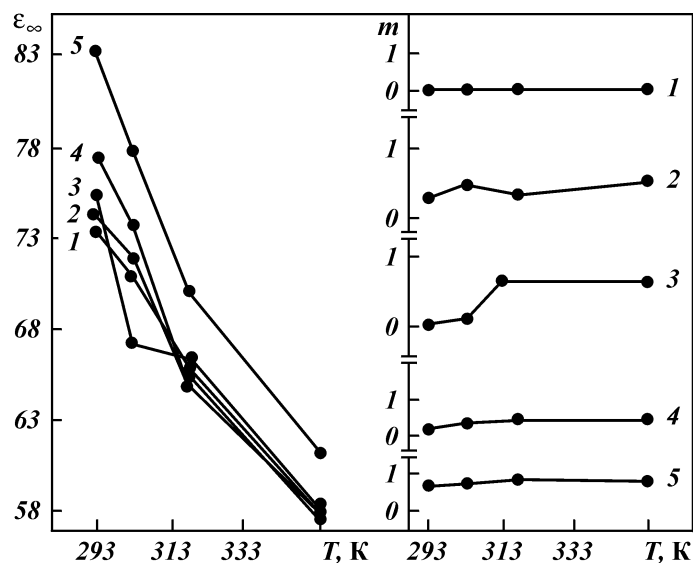


Рис. 3.18. Температурные зависимости высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} и показателя m для водного раствора неонола ОП-10 концентрации 1 %:
1, 2, 3, 4, 5 – соответственно вторая, третья, четвертая, пятая – шестая релаксации в спектре

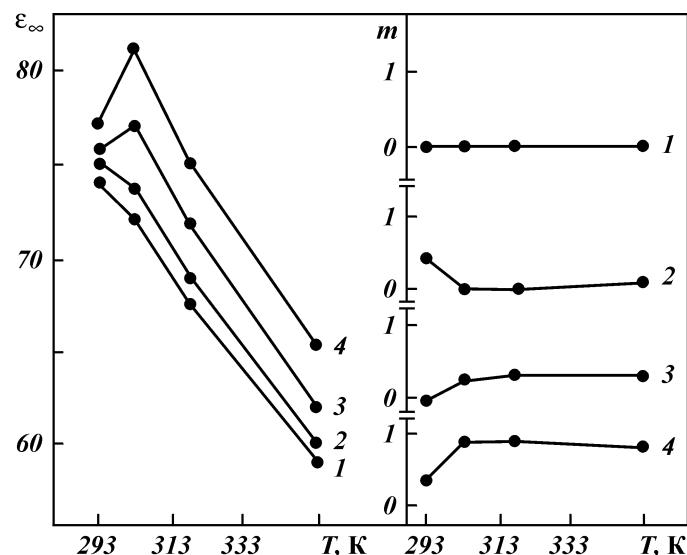


Рис. 3.19. Температурные зависимости высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} и показателя m для водного раствора неонла АФ₉-12 концентрации 1 %:
1, 2, 3, 4, 5 – соответственно вторая, третья, четвертая – пятая релаксации в спектре

расслаивается на две фазы. Не исключено, что при температурах, близких к 353 К, происходит выпадение в осадок дискообразных мицелл.

Следует ожидать явлений расслоения фаз других видов мицелл в растворах ОП-10 и АФ₉-12, но с отличной от рассмотренного случая интенсивностью.

На температурных зависимостях структурного параметра ϵ_s , динамического τ и величины $\lg \delta_m$, характеризующих последнюю релаксацию в спектре, определяемую сферическими мицеллами, при температурах 303 и 318 К также выявлены особенности их хода (рис. 3.20).

Как для раствора ОП-10, так и для раствора АФ₉-12 зависимости $\lg \tau - 1/f$ имеют неаррениусовский вид. Характеризующие последнюю релаксацию в спектрах этих растворов времена релаксации τ лежат в пределах 0,16–0,2 нс. Анализ агрегативной устойчивости сферических мицелл в данных растворах показал, что с повышением температуры от 293 до 303 К степень агрегативной устойчивости мицелл ОП-10 повышается, а мицелл АФ₉-12 понижается. В интервале 303–

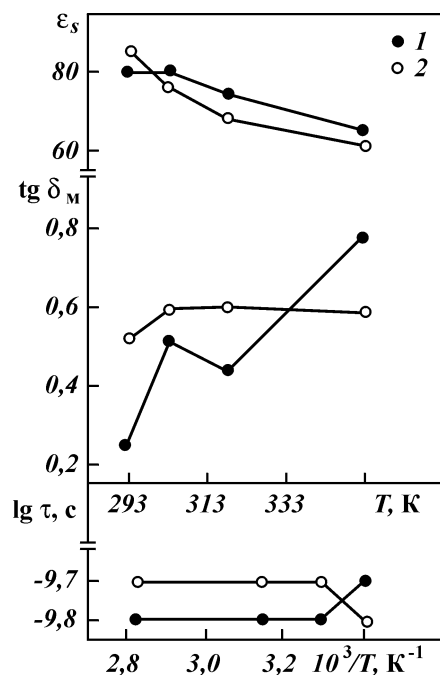


Рис. 3.20. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$ и времени релаксации τ для последней релаксации в спектрах водных растворов неонолов — ОП-10 (1) и АФ₉-12 (2) концентрации 1 %

353 К для мицелл ОП-10 и АФ₉-12 она не изменяется. В этом интервале температур сферические мицеллы ОП-10 более агрегативно устойчивы по сравнению с мицеллами АФ₉-12, их число не изменяется ($\text{tg } \delta_m(f) = \text{const}$), а закономерности изменения ϵ_s для обоих растворов одинаковые. Для раствора АФ₉-12 с повышением температуры от 293 до 303 К величина ϵ_s слабо увеличивается (слабая

деагрегация сферических мицелл) при резком увеличении числа мицелл, фиксируемого по изменениям $\text{tg } \delta_m$. В интервале температур от 303 до 318 К ϵ_s слабо уменьшается (слабая агрегация мицелл), число мицелл заметно уменьшается. Таким образом, при температурах выше 303 К фаза, представленная мицеллами АФ₉-12, склонна к расслоению на две фазы. С увеличением температуры от 318 до 353 К ϵ_s уменьшается более слабо, чем в предыдущем температурном интервале (очень слабая агрегация мицелл при резком увеличении их числа), т.е. при температурах выше 318 К протекает расслоение фазы сферических мицелл АФ₉-12 на две фазы.

В отличие от фазы мицелл АФ₉-12, расслоение фазы сферических мицелл ОП-10 начинается при температурах выше 303 К, а при более высоких, чем 318 К, видимо, происходит окончательное ее расслоение на две фазы.

3.4. ТВЕРДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОЛЛОИДНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Идентификация коллоидных частиц типа кристаллических молекулярных агрегатов (твёрдокристаллических) и жидкокристаллических структур, характеризующихся более высокой степенью дисперсности по сравнению с ФПС, была проведена по спектрам ϵ^* неонолов ОП-10 и АФ₉-12 и их высококонцентрированных водных растворов концентрации 5; 18,1 и 21,6 %, измеренных в диапазоне частот электромагнитного поля от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц [76, 77, 80].

3.4.1. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости неонолов ОП-10 и АФ₉-12

Спектры изученных неонолов характеризовались сильным влиянием электропроводности на частотах от $2 \cdot 10^5$ до $(1 \div 2,5) \cdot 10^7$ Гц при температурах, начиная с 298 К и выше. На рис. 3.21 изображены температурные зависимости удельной электропроводности σ неонолов, измеренной на частоте $2 \cdot 10^5$ Гц. Эти зависимости имели противоположный ход по отношению к аналогичным зависимостям, представленным на рис. 3.1, были осложнены скачкообразными изменениями параметра σ в областях температур плавления ОП-10 и АФ₉-12 и формально схожи с зависимостями $\lg \sigma - 1/T$ для полимеров с ионной проводимостью, приведенными в работах [6, 131].

В работе [143] на примере диэлектрических спектров растворов фосфолипидов была по-

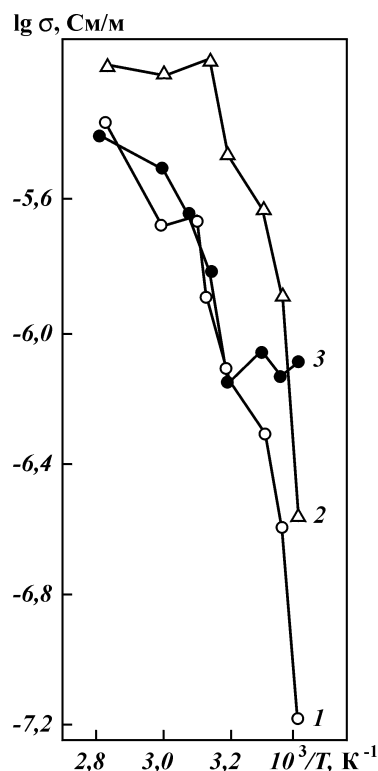


Рис. 3.21. Температурные зависимости удельной электропроводности σ для неонолов:
1 – ОП-10; 2 – образец № 1 АФ₉-12;
3 – образец № 2 АФ₉-12

казана правомерность представления комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(f)$ подобных систем в виде суммы двух, трех релаксаций дебаевского типа в диапазоне частот электромагнитного поля от 10^7 до 10^{10} Гц. В этом диапазоне частот в спектрах $\epsilon^*(f)$ неонов при температуре 293 К были обнаружены три перекрывающиеся релаксации дебаевского типа, описываемые соотношением (3.2). При температурах, включающих 298 К и выше, вторая релаксация в интервале частот от $2 \cdot 10^5$ до $(5 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^8)$ Гц в спектрах неонов переходила из дебаевской в релаксацию, обусловленную поляризацией поверхности раздела Максвелла – Вагнера [25, 26], и отражаемой формально уравнением

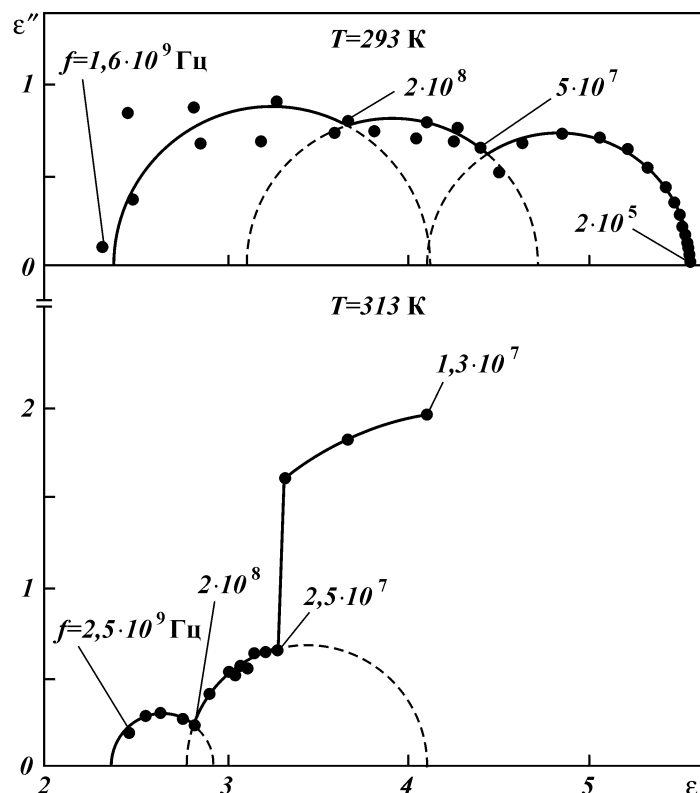


Рис. 3.22. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости для образца № 1 неона АФ₉-12 при различных температурах:
f – значения граничных частот для второй, третьей и последней релаксаций в спектрах

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\sigma / i\omega\varepsilon_0) + [(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) / (1 + i\omega\tau)]. \quad (3.3)$$

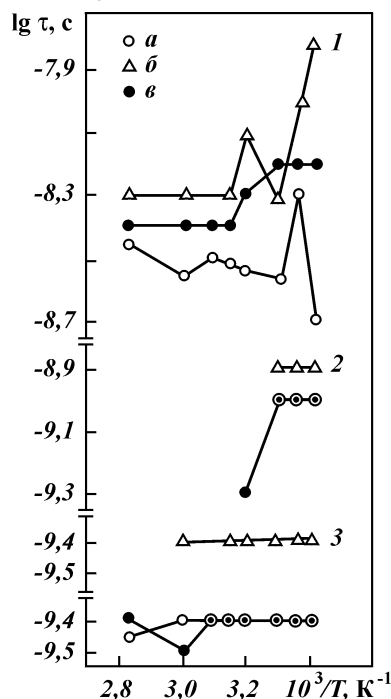
Третья релаксация в интервале частот спектра от $5 \cdot 10^7$ до $2 \cdot 10^8$ Гц при температурах выше температур плавления изученных неолонов исчезала. На рис. 3.22 представлены типичные для неолонов в исследованной области температур спектры ε^* [76, 80].

Температурные зависимости динамического параметра τ , структурных — ε_s и $\Delta\varepsilon$ и величины $\lg \delta_m$, приведенные на рис. 3.23–3.25, имеют сходный для всех изученных неолонов вид в интервале температур от 293 до 353 К. В областях температур 303, 318 и 333 К эти зависимости имеют особенности типа экстремумов и перегибов. Зависимости $\lg \tau - 1/T$ для релаксаций, выявленных в спектрах неолонов, имеют явно неарениуссовский вид (см. рис. 3.23).

Значения времени релаксации τ , характеризующие выявленные в спектрах неолонов релаксации, лежат в пределах: для второй релаксации 2–15,24; третьей 0,504–1,263 и последней 0,318–0,4 нс.

Обнаруженное сходство температурных зависимостей диэлектрических параметров спектров и аналитических соотношений, описывающих выявленные в них релаксации, как для изученных неолонов, так и для нематического термотропного жидкого кристалла п-гептила — п'-цианобифенила [33], позволяет сделать заключение, что релаксации в спектрах неолонов обусловлены жидкокристаллическими фазами. При температурах выше температуры плавления неолола третья релаксация в их спектрах исчезает. Соответствующая ей жидкокристаллическая фаза является ли-

Рис. 3.23. Температурные зависимости времени релаксации τ для реагента ОП-10 (□), образцов неолола АФ₉-12 № 1 (•) и № 2 (○): 1, 2, 3 — соответственно вторая, третья и последняя релаксации в спектре



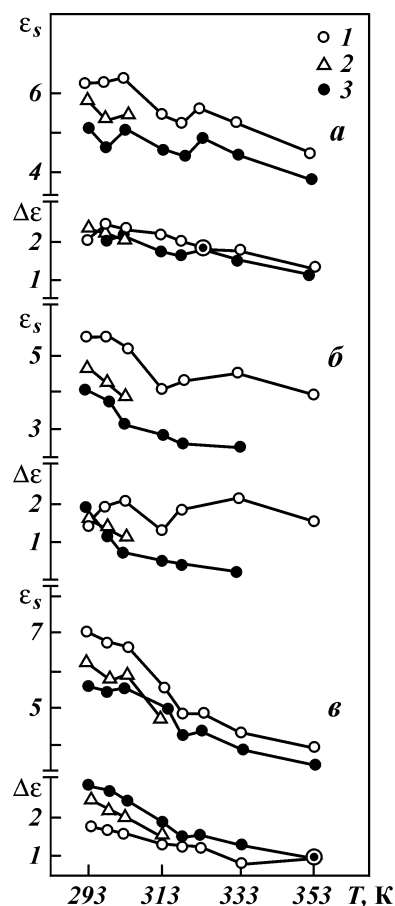


Рис. 3.24. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и диэлектрической дисперсии $\Delta\epsilon$ для реагента ОП-10 (†), образцов неолола АФ₉-12 № 1 (·) и № 2 (,) :
1, 2, 3 – соответственно вторая, третья и последняя релаксации в спектре

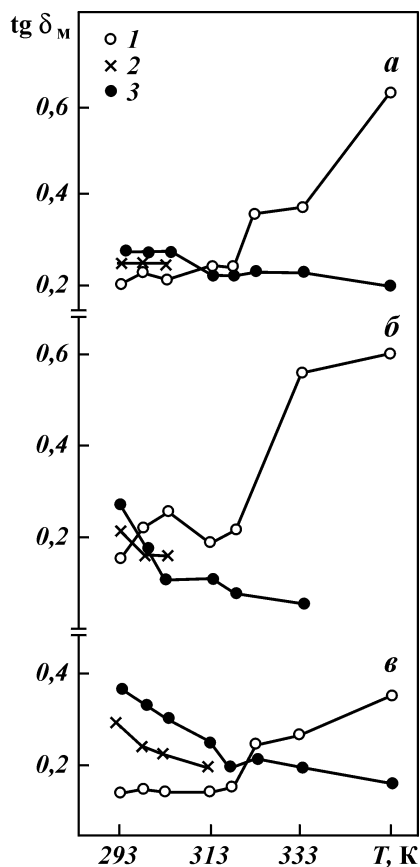


Рис. 3.25. Температурные зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$ для реагента ОП-10 (†), образцов неолола АФ₉-12 № 1 (·) и № 2 (,) :
1, 2, 3 – соответственно вторая, третья и последняя релаксации в спектре

отропным жидким кристаллом и образована молекулами НП АВ и примесей воды. С ростом температуры структура связанной воды в таких кристаллах разрушается и при достаточно высоких температурах она переходит в обычную воду [112]. Фаза лиотропного жидкого кристалла исчезает и переходит в

фазу термотропных жидких кристаллов, определяемых второй релаксацией. Такой фазовый переход подтверждается резким ростом величины $\text{tg } \delta_m$ при температурах выше 318–323 К, характеризующей вторую релаксацию в спектрах неонолов (см. рис. 3.25).

Температурные зависимости структурных и динамического диэлектрических параметров (см. рис. 3.23 и 3.24) наглядно демонстрируют фазовые переходы и расслоение кристаллической фазы неонолов ОП-10 и АФ₉-12, представленной мелкими кристаллическими молекулярными агрегатами, в области температур 303 и 318 К и ее переход в изотропную жидкую фазу при температурах выше 333 К. Сравнение этих данных с результатами, полученными в работе [33] для п-гептила – п'-цианобифенила, позволяет заключить, что направление директора (преимущественное направление ориентации молекул в жидком кристалле) для ОП-10 отличается от его направления в АФ₉-12 для термотропной фазы, фиксируемой по второй релаксации. Вероятно, это является причиной большей агрегативной устойчивости данной жидкокристаллической фазы у АФ₉-12 по сравнению с ОП-10 при температурах 303–328 К. Устойчивость фазы при этих температурах, определяемой последней релаксацией в спектрах, является одинаковой для ОП-10 и АФ₉-12 (см. рис. 3.24).

Следует уточнить вид коллоидных частиц в фазах, фиксируемых по второй и последней релаксациям в спектрах ОП-10 и АФ₉-12. По крайней мере, при температурах, меньших температуры плавления неонола, коллоидные частицы, определяемые второй релаксацией, по степени их упорядоченности более близки к молекулярным твердокристаллическим структурам, т.е. являются твердокристаллическими коллоидными частицами. Судя по величинам времени релаксации τ , коллоидные частицы, фиксируемые по последней релаксации в спектре, близки к сферическим мицеллам неонолов, т.е. являются мицеллообразными частицами.

3.4.2. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов неонолов ОП-10 и АФ₉-12

Удельная электропроводность, измеренная на частоте $2 \cdot 10^5$ Гц, для высококонцентрированных водных растворов неонолов сложным образом изменяется с ростом содержания в них неонолов и температуры (рис. 3.26), но не выходит за

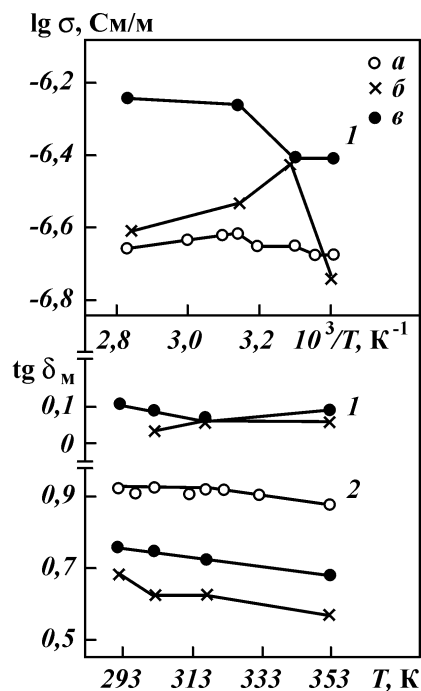


Рис. 3.26. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$ для водных растворов неонолов — ОП-10 концентрации 21,6 % (\times), АФ₉-12 концентрации 5 % (\circ) и 18,1 % (\bullet): 1, 2 — соответственно вторая и последняя релаксации в спектре

пределы величины σ для дистиллированной воды 10^{-8} – 10^{-6} См/м. Зависимости $\sigma(T)$ характеризуются изломами в областях температур 303 и 318 К [77].

На рис. 3.27–3.29 представлены характерные для исследованных растворов спектры ϵ^* . Общей особенностью спектров растворов АФ₉-12 концентрации 5; 18,1 и 21,6 %, а также раствора ОП-10 концентрации 5 %, является последняя релаксация в интервале частот

спектра от $2 \cdot 10^7$ – $2,5 \cdot 10^8$ до $3 \cdot 10^9$ Гц. Она в полной мере не подчиняется ни одной из известных экспериментальных зависимостей $\epsilon^*(f)$ [6, 122, 131, 132] и приблизительно отражается соотношением Коула – Дэвидсона (3.1) [диаграмма “скошенная дуга”]. Время релаксации τ , характеризующее эту релаксацию, лежит в пределах 0,32–0,5 нс в области температур от 293 до 353 К. Зависимости $\tau(T)$ для перечисленных растворов имеют неаррениусовский вид, для каждого из растворов соблюдается закономерность — $\tau(T) = \text{const}$. Определенные значения τ показывают на то, что последняя релаксация в спектрах указанных растворов обусловлена существованием в них набора мицелл — сферических и мицелл с повышенной по сравнению со сферическими степенью их упорядоченности. Спектры данных растворов состояли из двух перекрывающихся релаксаций. Диэлектрическая дисперсия второй релаксации в спектрах в интервале частот от $2 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^7$ – $2,5 \cdot 10^8$ Гц в зависимости от температуры измерения спектра подчиняется или правилу m-й степени (1.5), или дебаевскому соотношению (3.2).

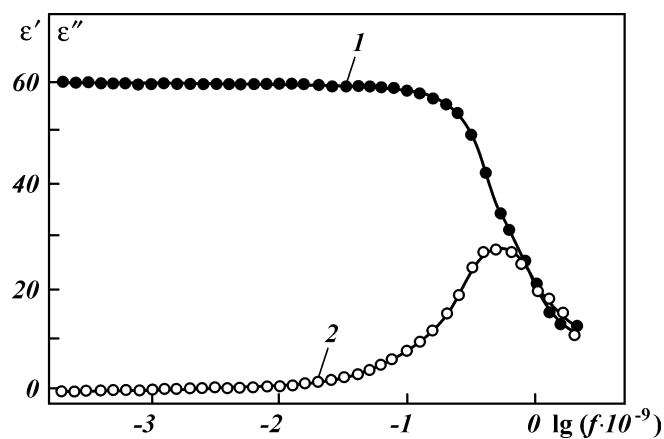


Рис. 3.27. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости водного раствора неолола АФ₉-12 концентрации 21,6 % при температуре 293 К:
1, 2 – соответственно частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ''

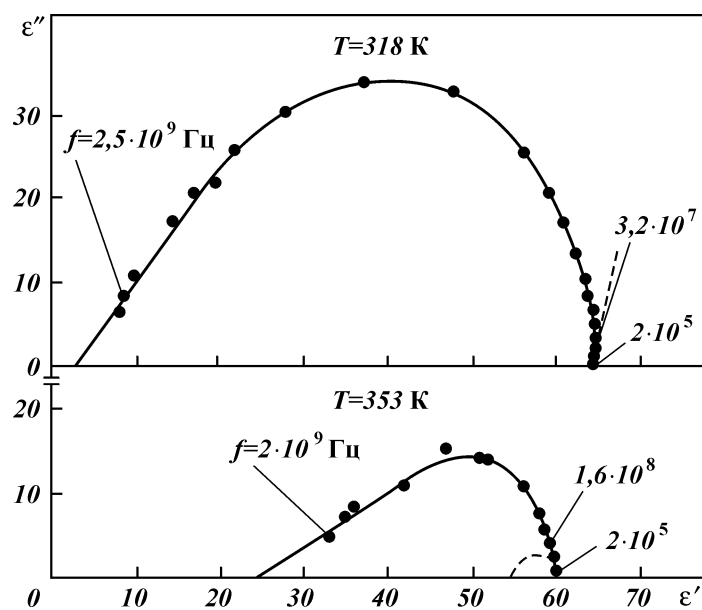


Рис. 3.28. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов неололов концентрации 5 % – АФ₉-12 при температуре 318 К и ОП-10 при температуре 353 К:
 f – значения граничных частот для второй и последней релаксаций в спектрах

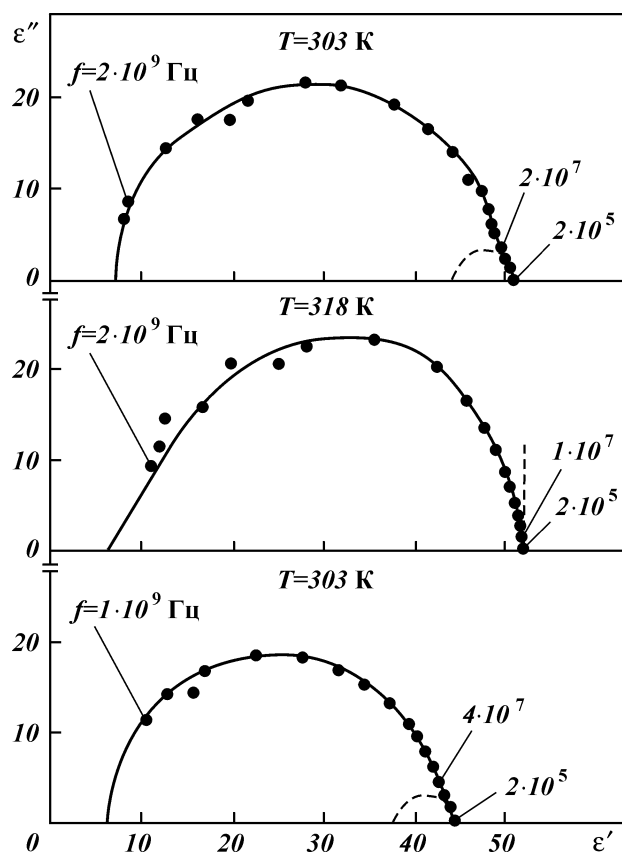
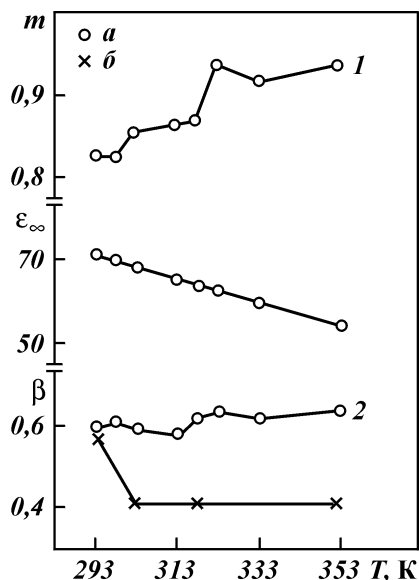


Рис. 3.29. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов неололов – ОП-10 концентрации 18,1 % при температуре 303 К, АФ₈-12 концентрации 21,6 % при 318 К и ОП-10 концентрации 21,6 % при 303 К:
f – значения граничных частот соответственно для второй и последней релаксаций в спектрах

Диэлектрическая дисперсия второй релаксации ($\Delta f = 2 \cdot 10^5 \div (1 \div 2,5) \cdot 10^8$ Гц) в спектрах раствора ОП-10 концентрации 5 % при температурах 293–318 К определяется соотношением (1.5) и обусловлена незначительным содержанием в растворе ($m = 0,77 \div 0,84$) фазы пластинчатых мицелл (см. табл. 3.1). При температуре 353 К диэлектрическая дисперсия этой релаксации подчиняется уравнению (3.2) (см. рис. 3.28) и определяется жидкокристаллической фазой ($\tau = 0,7275$ нс) в малом количестве ($\text{tg } \delta_m = 0,044$). В области температуры 353 К

Рис. 3.30. Температурные зависимости показателя m , высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ и параметра асимметрии β для водных растворов неонола АФ₉-12 концентрации 5 % (x) и 18,1 % (o): 1, 2 – соответственно вторая и последняя релаксации в спектре



наблюдается фазовый переход “фаза пластинчатых мицелл – жидкокристаллическая фаза”.

В области температур от 293 до 353 К диэлектрическая дисперсия второй релаксации ($\Delta f = 2 \cdot 10^5 \div 4 \cdot 10^7$ Гц) в спектрах раствора АФ₉ концентрации 5 % подчиняется формуле (1.5) и обусловлена

незначительным содержанием в растворе ($m = 0,83 \div 0,94$) фазы палочкообразных мицелл (см. табл. 3.1 и рис. 3.28).

Диэлектрическая дисперсия второй релаксации ($\Delta f = 2 \cdot 10^5 \div 10^7$ Гц) в спектре раствора АФ₉-12 концентрации 18,1 % при температуре 293 К определяется соотношением (1.5) и отражает незначительное содержание в растворе ($m = 0,92$) фазы палочкообразных мицелл (см. табл. 3.1). При температурах 303–353 К диэлектрическая дисперсия данной релаксации обусловлена уравнением (3.2) и определяется твердокристаллической фазой ($\tau = 2,176 \div 4,4$ нс) в малом количестве ($\text{tg } \delta_m = 0,04 \div 0,06$). В области температуры 303 К фиксируется фазовый переход “фаза палочкообразных мицелл – твердокристаллическая фаза”.

При температуре 293 К диэлектрическая дисперсия второй релаксации ($\Delta f = 2 \cdot 10^5 \div 2 \cdot 10^7$ Гц) в спектре раствора АФ₉-12 концентрации 21,6 % обусловлена соотношением (3.2) (см. рис. 3.27) и определяет твердокристаллическую фазу ($\tau = 2,7$ нс) в малом количестве ($\text{tg } \delta_m = 0,045$). При температурах 303 и 318 К диэлектрическая дисперсия этой релаксации ($\Delta f = 2 \cdot 10^5 \div (1 \div 1,5) \cdot 10^7$ Гц) определяется уравнением (1.5) (см. рис. 3.29) и отражает фазу палочкообразных мицелл (см. табл. 3.1) в незначительном количестве ($m = 0,91 \div 0,99$). В области температуры 303 К наблюдается фазовый переход “твердо-

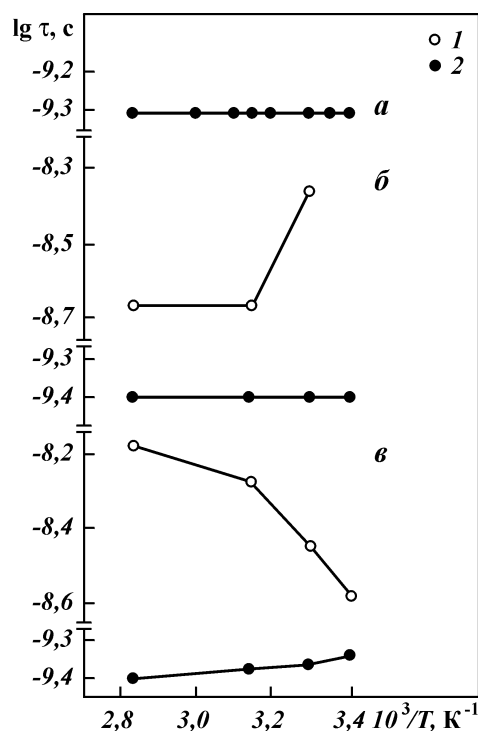


Рис. 3.31. Температурные зависимости времени релаксации τ для водных растворов неонолов – АФ₉-12 концентрации 5 % (○) и 18,1 % (●), ОП-10 – 21,6 % (○, ×). 1, 2 – соответственно вторая и последняя релаксации в спектре

кристаллическая фаза – фаза палочкообразных мицелл”. При температуре 353 К диэлектрическая дисперсия второй релаксации ($\Delta f = 2 \cdot 10^5 \div 5 \cdot 10^7$ Гц) отражается соотношением (3.2) и определяет жидкокристаллическую фазу ($\tau = 1,07$ нс) в заметном количестве ($\text{tg } \delta_m = 0,124$). В области температуры 353 К происходит фазовый переход “фаза палочкообразных мицелл – жидкокристаллическая фаза”.

Диэлектрическая дисперсия второй и последней релаксации в спектрах растворов ОП-10 концентрации 18,1 и 21,6 % подчиняется соотношению (3.2). Релаксации перекрываются. Вторая релаксация находится в интервале частот спектра от $2 \cdot 10^5$ до $2,5 \cdot 10^7$ Гц, последняя – от $2,5 \cdot 10^7$ – $3 \cdot 10^9$ Гц (см. рис. 3.29). Характеризующие релаксации зависимости $\lg \tau - 1/T$ в области температур от 293 до 353 К имеют неаррениуссовский вид. Вторая релаксация определяется твердокристаллической фазой ($\tau = 2,54 \pm 8,72$ нс) в заметном количестве ($\text{tg } \delta_m = 0,06 \pm 0,1$), а последняя – фазой сферических мицелл ($\tau = 0,4 \pm 0,456$ нс) при высоком ее содержании в растворе ($\text{tg } \delta_m = 0,68 \pm 0,77$).

Рис. 3.32. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и диэлектрической дисперсии $\Delta\epsilon$ для водных растворов неонолов — АФ₉-12 концентрации 5 % (§) и 18,1 % (•), ОП-10 — 21,6 % (•):
1, 2 — соответственно вторая и последняя релаксации в спектре

Часть из приведенных в работе [77] температурных зависимостей $\lg \delta_m$, m , ϵ_∞ , β , τ , ϵ_s и $\Delta\epsilon$, изображена на рис. 3.26 и 3.30–3.32.

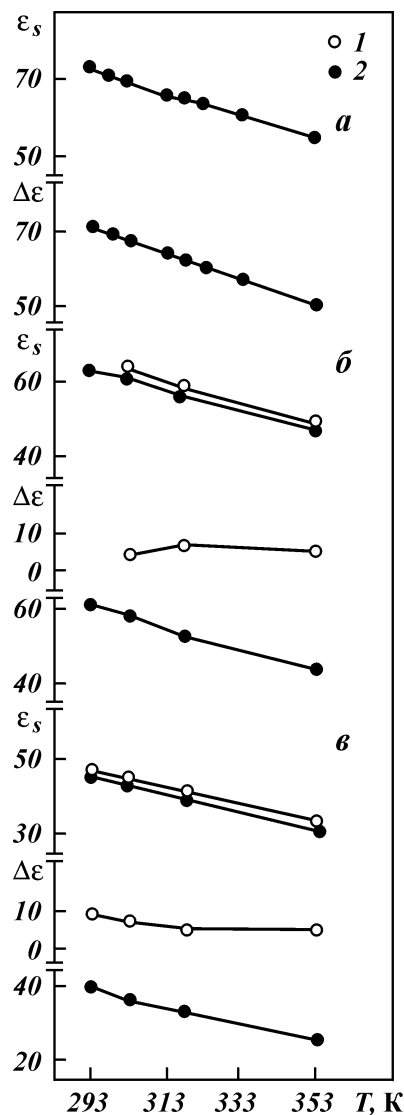
Большинство из представленных зависимостей имеют излом или перегиб в областях температур 303 и 318 К. Следовательно, фазы исследованных коллоидных частиц характеризуются явлениями расслоения на две фазы, или склонностью к ним.

Для изученных водных растворов неонолов наилучшее совпадение расчетных значений статической диэлектрической проницаемости ϵ_{sp} с экспериментальными дает выведенная для матричных смесей (примерами таких смесей служат эмульсии) формула Лихте-неккера [131]:

$$\lg \epsilon_{sp} = V_1 \lg \epsilon_1 + V_2 \lg \epsilon_2,$$

где V_1 , V_2 — объемные доли соответственно НПАВ и растворителя; ϵ_1 , ϵ_2 — статические диэлектрические проницаемости соответственно НПАВ и растворителя.

В водных растворах вплоть до концентрации НПАВ 21,6 % матричной средой является растворитель, а крупные надмолекулярные образования НПАВ — включениями.



В результате проведенных экспериментальных исследований создан каталог диэлектрических спектров модельных дисперсных систем в диапазоне частот электромагнитного поля от $2 \cdot 10$ до $3 \cdot 10^9$ Гц и области температур от 293 до 353 К. С помощью приведенных в каталоге диэлектрических спектров представляется возможность идентификации видов коллоидных частиц, составляющих извлекаемую, пластовую и остаточную нефти, по их спектрам комплексной диэлектрической проницаемости.

Вид коллоидной частицы изучаемой нефти идентичен виду коллоидной частицы модельной дисперсной системы, если:

совпадают интервалы частот релаксации, ответственной за данный вид коллоидной частицы, в диэлектрических спектрах этих систем;

релаксации подчиняются идентичным аналитическим зависимостям (или, по крайней мере, имеют сходный вид в общем для них интервале частот спектра);

характеризующее эти релаксации наивероятнейшее время диэлектрической релаксации τ лежит в пределах, соответствующих данному виду коллоидных частиц.

Глава 4

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗВЛЕКАЕМЫХ НЕФТЕЙ И ИЗОВИСКОЗНЫХ МОДЕЛЕЙ ПЛАСТОВЫХ НЕФТЕЙ

Пробы нефти для диэлектрических исследований были отобраны из скважины 309 Уршакского и 1806 Арланского нефтяных месторождений, эксплуатирующих пласты соответственно \tilde{N}_I и C_{II} . Уршакскую и повышенной вязкости арланскую нефти, а также изовискозные модели пластовых нефтей на их основе, готовили по ОСТ 39-195-86. Модель уршакской нефти в петролейном эфире при пластовой температуре 318 К характеризовалась вязкостью 3,04 мПа·с. Вязкость моделей арланской нефти в петролейном эфире, керосине и бензине БР-2(С2-80/120) при пластовой температуре 297 К составляла 11,8 мПа·с.

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* подготовленных нефтей и их изовискозных моделей, а также растворителя № 1, моделирующего извлекаемую нефть пласта D_1 по поверхностным свойствам и взаимной растворимости ее основных фракций [72], были измерены в диапазоне частот электромагнитного поля от $2 \cdot 10$ до $3 \cdot 10^9$ Гц. Целью данных исследований является идентификация видов коллоидных частиц в нефтях, их моделях, растворителе № 1 с помощью созданного каталога диэлектрических спектров модельных дисперсных систем и анализ их агрегативной и термодинамической устойчивости в области температур 293–353 К [76, 77, 81].

4.1. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВИДОВ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В НЕФТЯХ И ИХ МОДЕЛЯХ

Для извлекаемых нефтей, моделей нефтей значения низкочастотной удельной электропроводности, характеризующие первую и вторую релаксации в спектре ϵ^* , не выходили за пре-

делу, известные для дистиллированной воды (10^{-8} – 10^{-6} См/м). Для всех исследованных систем [81] температурные зависимости σ , относящиеся к первой релаксации в спектре, имели ход, совпадающий с ходом зависимостей $\lg \sigma - 1/T$ для полимеров с ионной проводимостью [6, 131]. Подобные зависимости для второй релаксации в спектре характеризовались сложным видом и экстремумами и перегибами в областях пластовых температур 297 и 318 К (рис. 4.1).

На рис. 4.2 – 4.6 представлены характерные для изученных систем спектры ϵ^* . В них были выявлены три перекрывающиеся релаксации, за исключением спектров арланской нефти при температурах 293 и 353 К, где в интервале частот спектра от $2 \cdot 10^5$ до $(2 \div 6,3) \cdot 10^6$ Гц была установлена дополнительная релаксация, подчиняющаяся правилу m -й степени (1.5) (см. рис. 4.2 и 4.3).

Первая релаксация в интервале частот спектра от $2 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^6$ Гц для нефтей и моделей нефтей формально определяется поляризацией поверхности раздела Максвелла – Вагнера (3.3) (см. рис. 4.2–4.5). Она обусловлена фазой коллоидных частиц типа ФПС ($\tau = (1,31 \div 4,74) \cdot 10^{-6}$ с для нефтей и

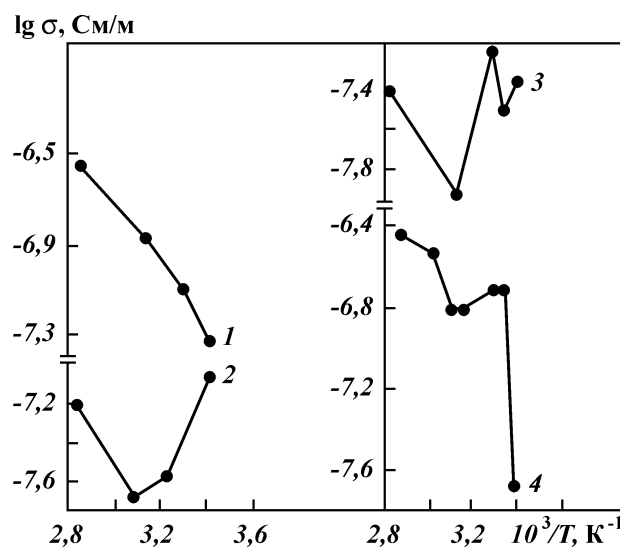


Рис. 4.1. Температурные зависимости удельной электропроводности σ , характеризующие первую релаксацию в спектрах уршакской нефти (1) и вторую в спектрах уршакской нефти (2), модели арланской нефти в керосине (3), модели уршакской нефти в петролейном эфире (4)

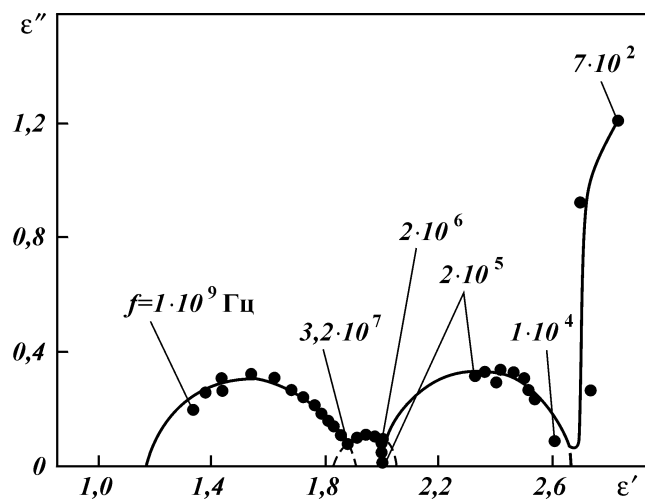


Рис. 4.2. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости арланской нефти при температуре 293 К:
 $f = 7 \cdot 10^2$; $2 \cdot 10^5$; $2 \cdot 10^6$; $3,2 \cdot 10^7$; $1 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для первой, второй, третьей и последней релаксаций в спектре

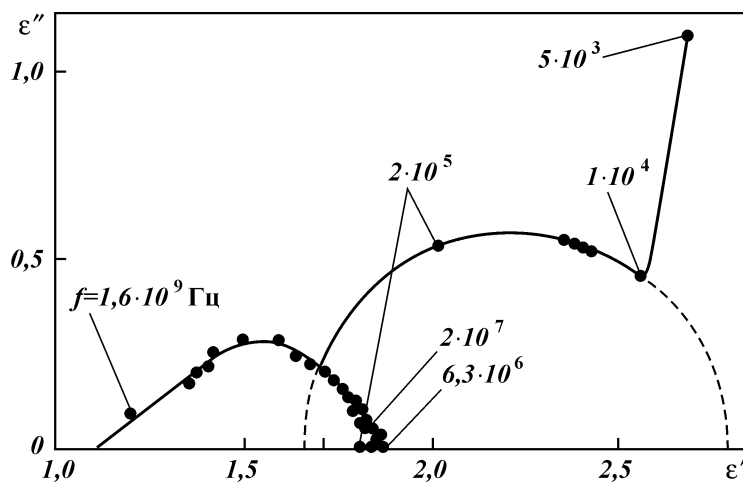


Рис. 4.3. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости арланской нефти при температуре 353 К:
 $f = 5 \cdot 10^3$; $2 \cdot 10^5$; $6,3 \cdot 10^6$; $2 \cdot 10^7$; $1,6 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для первой, второй, третьей и последней релаксаций в спектре

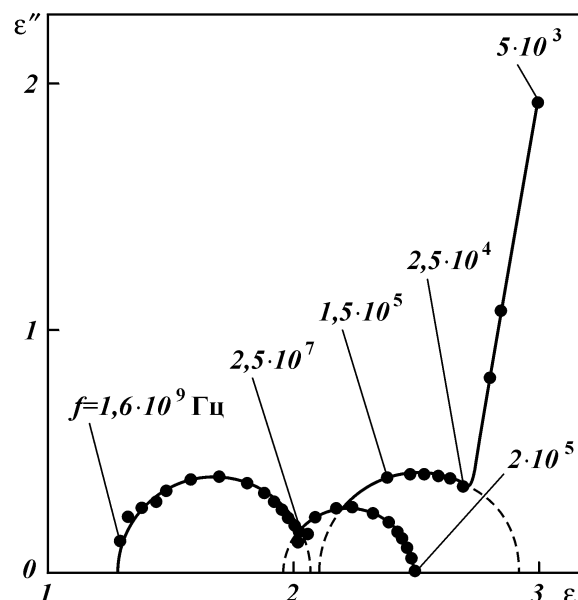


Рис. 4.4. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости модели уршакской нефти в петролейном эфире при температуре 318 К:
 $f = 5 \cdot 10^3$; $2 \cdot 10^3$; $2,5 \cdot 10^7$; $1,6 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для первой, второй и последней релаксаций в спектре

$(2,05 \pm 3,95) \cdot 10^{-6}$ с для моделей нефтей). Интенсивность релаксации сравнительно небольшая (для нефтей и моделей нефтей $\text{tg } \delta_m = 0,12 \pm 0,25$) [81].

В интервале частот от $(2 \cdot 10^5 \pm 6,3 \cdot 10^6)$ до $(2 \pm 6,3) \cdot 10^7$ Гц в спектрах нефтей и моделей нефтей была обнаружена слабоинтенсивная (для арланской нефти $\text{tg } \delta_m = 0,02 \pm 0,05$) вторая релаксация, отражаемая формулой Дебая (3.2). Ее существование определяется фазой твердокристаллических коллоидных частиц (для нефтей $\tau = 5,62 \pm 33,4$ нс и 4–28 нс для моделей нефтей). Не исключено, что это частицы типа пачечных структур, составленных из асфальтенов и смол. Релаксация в спектрах арланской нефти, подчиняющаяся правилу m -й степени, обусловлена фазой мицеллообразных коллоидных частиц типа пластинчатых или палочкообразных мицелл неонов (см. табл. 3.1). В области температуры 303 К происходит фазовый переход этих частиц в фазу твердокристаллических коллоидных частиц. В области температуры 353 К наблюдается фазовый переход твердокристаллических частиц в фазу частиц, определяемых правилом m -й степени.

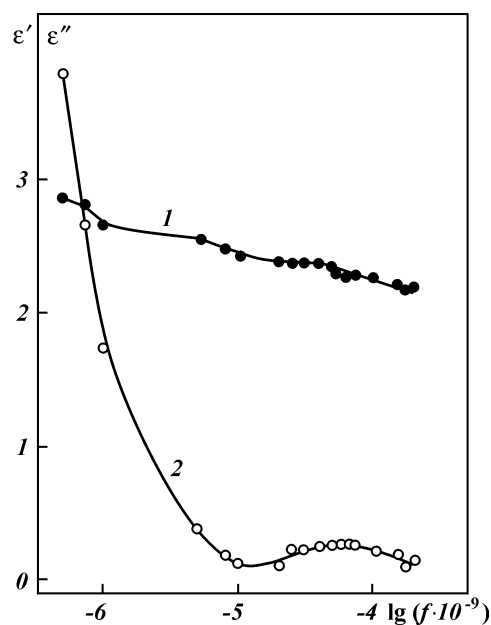


Рис. 4.5. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости в звуковом диапазоне частот электромагнитных колебаний модели арланской нефти в керосине при температуре 293 К:
1, 2 – частотные зависимости соответственно относительной диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ''

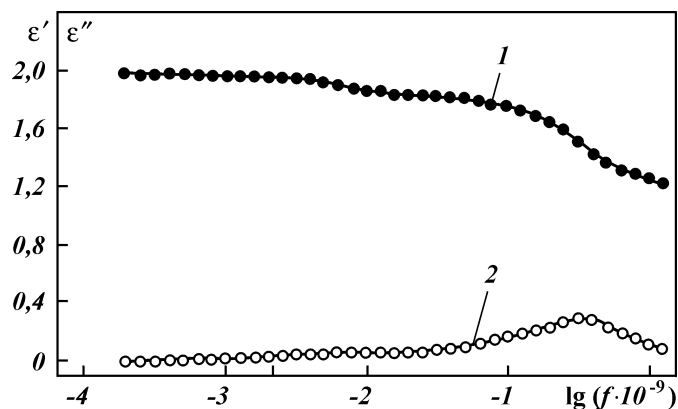


Рис. 4.6. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне радиочастот электромагнитного поля модели арланской нефти в керосине при температуре 293 К:
1, 2 – частотные зависимости соответственно относительной диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ''

Установленная в интервале частот от $(2\div 6,3)\cdot 10^7$ до $3\div 10^9$ Гц и, сравнивая по интенсивности с первой релаксацией, последняя релаксация в спектрах ϵ^* нефтей, моделей нефтей, для модели арланской нефти в керосине определяется формулой Дебая (3.2), для остальных исследованных систем – модифицированным уравнением Дебая (1.4) или соотношением Гаврильяка и Негами (см. рис. 4.3) [6]:

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta. \quad (4.1)$$

Последняя релаксация определяется фазой мицеллообразных коллоидных частиц типа сферических мицелл неололов. В случае подчинения ее формуле Гаврильяка и Негами она обусловлена фазой мицеллообразных частиц – набором типа сферических мицелл и мицелл с повышенной по сравнению со сферическими степенью их упорядоченности (для нефтей $\tau = 0,4\div 0,43$ нс и для моделей нефтей $0,4\div 0,5$ нс). Наиболее вероятно, что мицеллообразные коллоидные частицы являются асфальтосмолистыми и асфальтоновыми молекулярными агрегатами типа глобул [81].

Вопреки прогнозу о существовании в нефтях повышенной вязкости типа арланской разнообразных жидкокристаллических структур [40], жидкокристаллическая фаза в исследованных нефтях и моделях нефтей не обнаружена.

4.2. АНАЛИЗ АГРЕГАТИВНОЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В НЕФТЯХ И ИХ МОДЕЛЯХ

Часть из приведенных в работе [81] температурных зависимостей диэлектрических параметров, характеризующих выявленные релаксации в спектрах ϵ^* нефтей, моделей нефтей, представлена на рис. 4.7–4.10.

Данные зависимости для всех исследованных систем характеризовались сходным видом. Наиболее общей закономерностью этих зависимостей является наличие экстремумов и перегибов в области пластовых температур Арланского и Уршакского месторождений (соответственно 297 и 318 К). Ход температурных зависимостей структурных параметров ϵ_s и $\Delta\epsilon$ в большинстве случаев совпадал, что формально свидетельствует об отсутствии признаков расслоения в изученных нефтях и моделях нефтей. Полученные значения высокочастотной диэле-

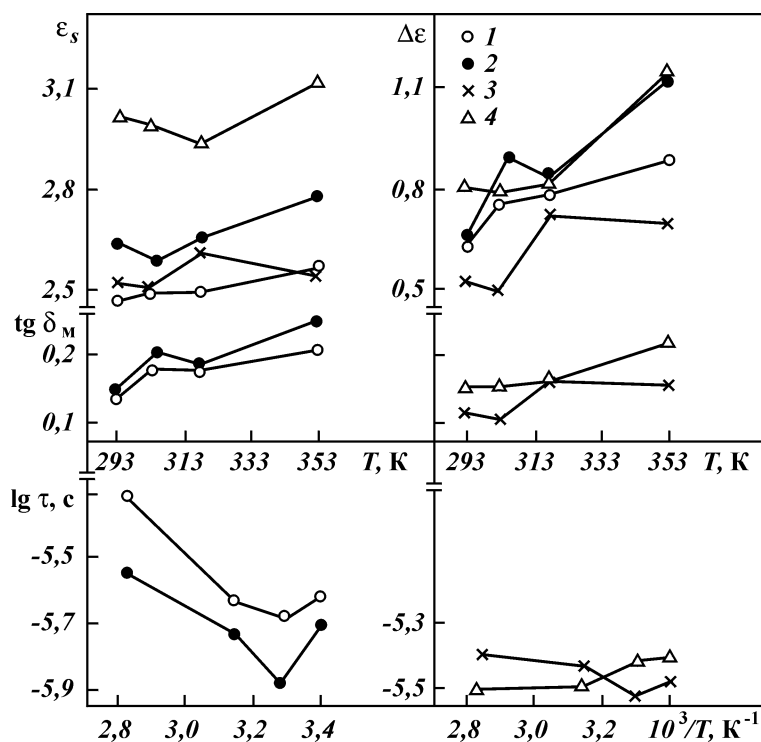


Рис. 4.7. Температурные зависимости диэлектрических параметров, характеризующие первую релаксацию в спектрах уршакской (1) и арланской (2) нефтей, моделей арланской нефти в бензине БР-2 (3) и уршакской нефти в петролейном эфире (4)

ктрической проницаемости ϵ_∞ для первой релаксации близки к величинам ϵ_s , определенным по второй релаксации в диапазоне радиочастот электромагнитного поля. Характерные для первой релаксации значения ϵ_s не выходили за пределы этих величин, известных для нефтей. Для выявленных в спектрах ϵ^* исследованных нефтей, моделей нефтей релаксаций зависимости $\lg \tau - 1/T$ имеют неаррениусовский вид. Последняя релаксация в спектрах в области температур от 293 до 353 К для всех изученных систем характеризуется постоянством времени релаксации τ [81].

На примере арланской нефти проведен анализ агрегативной и термодинамической устойчивости коллоидных частиц типа ФПС с оценкой изменений их числа с ростом температуры по величине $\lg \delta_m$ (см. рис. 4.7). С повышением температуры

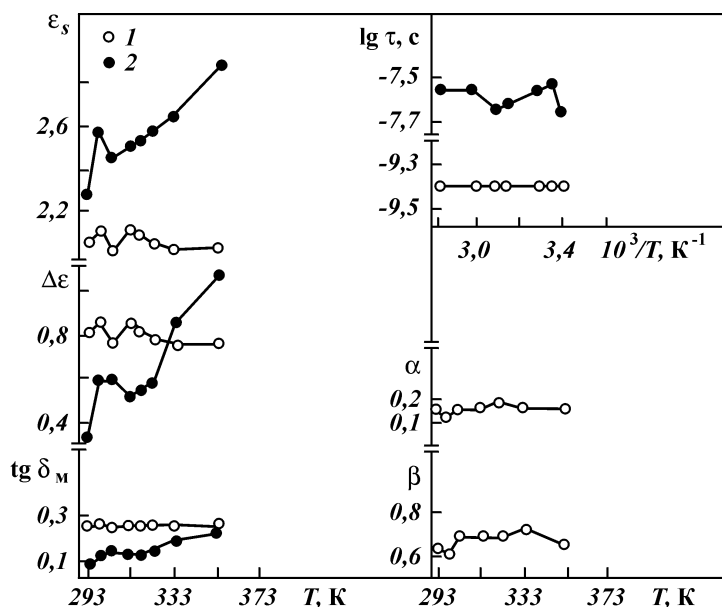


Рис. 4.8. Температурные зависимости диэлектрических параметров для модели уршакской нефти в петролейном эфире:
1, 2 – соответственно вторая и последняя релаксации в спектре

от 293 до 303 К величина ϵ_s уменьшается (происходит агрегация частиц), $\Delta\epsilon$ резко увеличивается (деагрегация частиц), значение τ резко уменьшается (снижается степень агрегативной устойчивости частиц), $\text{tg } \delta_m$ резко увеличивается (число частиц заметно растет). При дальнейшем росте температуры от 303 до 318 К значение ϵ_s растет (деагрегация частиц), $\Delta\epsilon$ уменьшается (агрегация частиц), значение τ резко увеличивается (растет степень агрегативной устойчивости частиц), $\text{tg } \delta_m$ снижается (число частиц уменьшается). При температурах выше пластовой температуры арланской нефти происходит окончательное расслоение фазы ФПС на две фазы. С увеличением температуры от 318 до 353 К наблюдается рост ϵ_s и $\Delta\epsilon$ (деагрегация частиц), значение τ растет (увеличивается степень агрегативной устойчивости частиц), $\text{tg } \delta_m$ повышается (растет число частиц). При температурах выше пластовой температуры уршакской нефти начинается выпадение в осадок фазы ФПС. Интенсивность деагрегации коллоидных частиц типа ФПС, характеризующаяся степенью роста ϵ_s , определяется содержанием в нефти (или модели нефти) асфальтенов и гете-

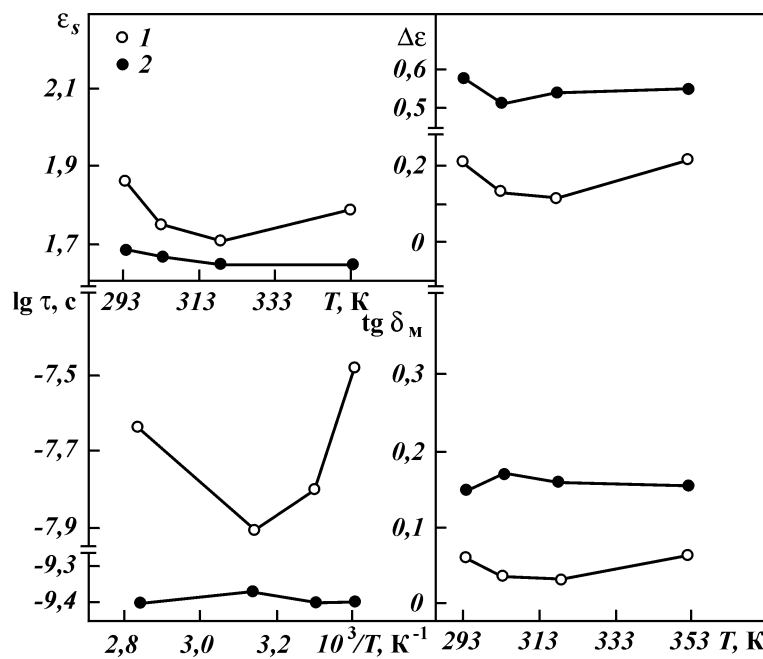


Рис. 4.9. Температурные зависимости диэлектрических параметров, характеризующие вторую (1) и последнюю (2) релаксации в спектрах уршакской нефти

роатомов (S + N + O) [94]. Более высоким содержанием в арланской нефти этих компонентов объясняется более интенсивный рост ϵ_s с увеличением температуры для арланской нефти по сравнению с уршакской (см. рис. 4.7). Аналогичный анализ показывает, что явления расслоения на две фазы и выпадения в осадок фазы ФПС (протекающие с отличной интенсивностью) характерны для остальных исследованных систем. В случае моделей арланской и уршакской нефтей в петролейном эфире наблюдаются при температурах выше пластовой только явления расслоения фазы ФПС на две фазы.

Аналогичный анализ проведен для коллоидных частиц, определяемых второй и последней релаксациями в спектрах модели уршакской нефти в петролейном эфире (см. рис. 4.8).

С ростом температуры от 293 до 297 К значения ϵ_s и $\Delta\epsilon$, характеризующие вторую релаксацию в спектрах модели уршакской нефти в петролейном эфире, резко увеличиваются (сильная дезагрегация твердокристаллических коллоидных частиц), величина τ резко растет (степень агрегативной устой-

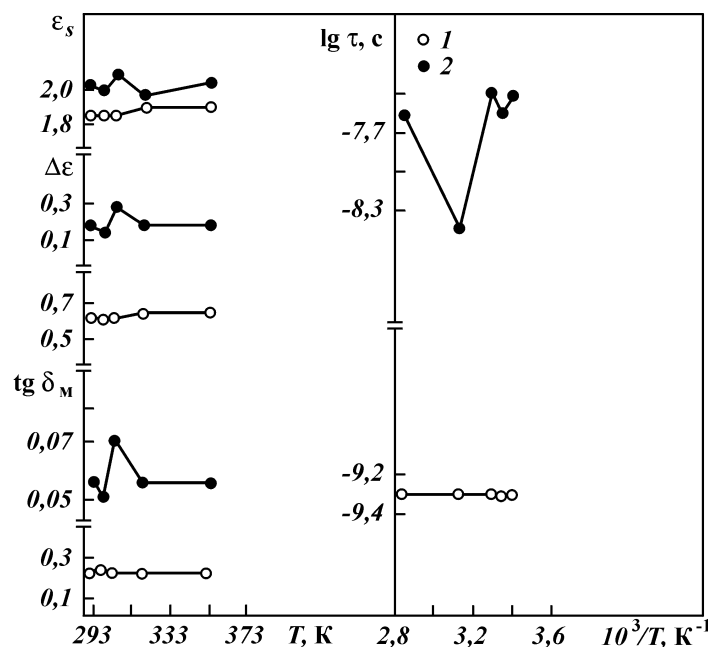


Рис. 4.10. Температурные зависимости диэлектрических параметров для модели арланской нефти в керосине:

1, 2 – соответственно вторая и последняя релаксации в спектре

чивости частиц увеличивается), $\text{tg } \delta_m$ слабо повышается. В интервале температур 297–303 К значения ϵ_s и $\Delta\epsilon$ уменьшаются (агрегация частиц), значение τ снижается (степень агрегативной устойчивости частиц падает), $\text{tg } \delta_m$ слабо уменьшается (уменьшение числа частиц незначительное). При температурах выше пластовой температуры арланской нефти наблюдается склонность к расслоению фазы твердокристаллических коллоидных частиц на две фазы. С повышением температуры от 303 до 318 К величины ϵ_s и ϵ растут (деагрегация частиц), значение τ уменьшается (степень агрегативной устойчивости частиц снижается), $\text{tg } \delta_m$ не изменяется (число частиц остается постоянным). При температурах выше 303 К начинается расслоение фазы твердокристаллических коллоидных частиц на две фазы. С ростом температуры от 318 до 333 К значения ϵ_s и $\Delta\epsilon$ растут (деагрегация частиц), величина τ увеличивается (степень агрегативной устойчивости частиц растет), $\text{tg } \delta_m$ повышается (растет число частиц). При температурах выше пластовой температуры уршакской нефти происходит полное

расслоение фазы твердокристаллических коллоидных частиц на две фазы. С увеличением температуры от 333 до 353 К величины ϵ_s и $\Delta\epsilon$ растут (деагрегация частиц), значение τ остается постоянным (степень агрегативной устойчивости частиц не изменяется), $\text{tg } \delta_m$ слабо повышается (незначительный рост числа частиц). При температурах выше 333 К начинается выпадение фазы твердокристаллических коллоидных частиц в осадок.

Подобный анализ остальных исследованных систем показал, что им также присущи явления расслоения фазы твердокристаллических коллоидных частиц на две фазы и выпадения ее в осадок с различающейся интенсивностью. Поскольку вторая релаксация в спектрах всех изученных систем слабоинтенсивная, то доля выпадающей в осадок фазы твердокристаллических коллоидных частиц от общего количества нефти (или модели нефти) является незначительной [81].

С повышением температуры от 293 до 297 К значения ϵ_s и $\Delta\epsilon$, характеризующие последнюю релаксацию в спектрах модели уршакской нефти в петролейном эфире, повышаются (деагрегация мицеллообразных коллоидных частиц), в интервале 297–303 К значения этих параметров уменьшаются (агрегация частиц), при повышении температуры от 303 до 309 К параметры ϵ_s и $\Delta\epsilon$ увеличиваются (деагрегация частиц), при дальнейшем росте температуры от 309 до 318 К значения ϵ_s и $\Delta\epsilon$ снижаются (агрегация частиц) и в интервале 318–353 К они не изменяются (незначительная деагрегация). Поскольку изменения ϵ_s и $\Delta\epsilon$ сравнительно небольшие, а величины $\text{tg } \delta_m$ и τ в области температур от 293 до 353 К не изменяются (число частиц и степень их агрегативной устойчивости не зависят от температуры), то фазу мицеллообразных частиц в данном диапазоне температур можно считать в достаточной мере агрегативно и термодинамически устойчивой. Это заключение в полной мере относится к фазе мицеллообразных частиц в остальных исследованных системах (см. рис. 4.9 и 4.10). Характеризующие последнюю релаксацию в спектрах параметры α и ρ в зависимости от температуры изменяются в небольших пределах [81].

4.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ РАСТВОРИТЕЛЯ № 1

Значения низкочастотной удельной электропроводности в звуковом диапазоне частот электромагнитных колебаний для растворителя № 1 группируются вокруг величины $\sigma = 10^{-8}$ См/м, ха-

рактерной для диэлектриков. Ход температурной зависимости этого параметра противоположен ходу зависимости $\lg \sigma - 1/\bar{i}$ для полимеров с ионной проводимостью. В области температур 303 и 318 К данная зависимость имеет изломы [76].

В диапазоне частот электромагнитного поля от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц в диэлектрических спектрах растворителя № 1 выявлены три релаксации (рис. 4.11 и 4.12).

Первая релаксация в интервале частот электромагнитных колебаний от $2 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^7$ Гц определяется поляризацией поверхности раздела Максвелла – Вагнера (3.3) (см. рис. 4.11). В исследованной области температур она характеризуется значениями $\lg \delta_m < 1$ и величинами $\tau = (3,407 \pm 8,444) \cdot 10^{-4}$ с. Обусловленные этой релаксацией коллоидные частицы типа НКМА в растворителе № 1 по степени их упорядоченности сравнимы с тиксотропными сетчатыми структурами неонов.

Вторая и последняя релаксация в спектре перекрываются (см. рис. 4.12). Установленная в интервале частот спектра от $2 \cdot 10^7$ до $8 \cdot 10^9$ Гц вторая релаксация подчиняется правилу m -й степени (1.5). Она определяется надмолекулярными структурами, сравнимыми по степени упорядоченности с палочкообразными мицеллами неонов (см. табл. 3.1).

Последняя релаксация в интервале частот спектра растворителя № 1 от $8 \cdot 10^9$ до $3 \cdot 10^9$ Гц описывается соотношением Коула – Дэвидсона (3.1), она несколько слабее по интенсивности первой релаксации и характеризуется значениями $\tau = 0,4 \pm 0,476$ нс. Судя по величинам τ , эта релаксация отражает надмолекулярные структуры, близкие по степени упорядоченности к набору типа сферических мицелл неонов и мицелл с повышенной по сравнению со сферическими степенью их упорядоченности.

На рис. 4.13 изображены температурные зависимости диэлектрических параметров, относящиеся к релаксациям, выявленным в диэлектрических спектрах растворителя № 1 [76, 77].

Зависимости $\lg \tau - 1/\bar{i}$, характеризующие первую и последнюю релаксации в спектрах растворителя № 1, имеют неаррениуссовский вид.

Значения статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , относящиеся к первой релаксации, являются сильно завышенными, вследствие влияния электропроводности. Это подтверждается ростом значений $\lg \delta_m$ с повышением температуры. Параметр ϵ_∞ лежит в пределах 4,5–5,7, что несколько выше значений ϵ_s , измеренных в диапазоне радиочастот электромагнитного поля [76, 77]. Характеризующие эту релаксацию зависи-

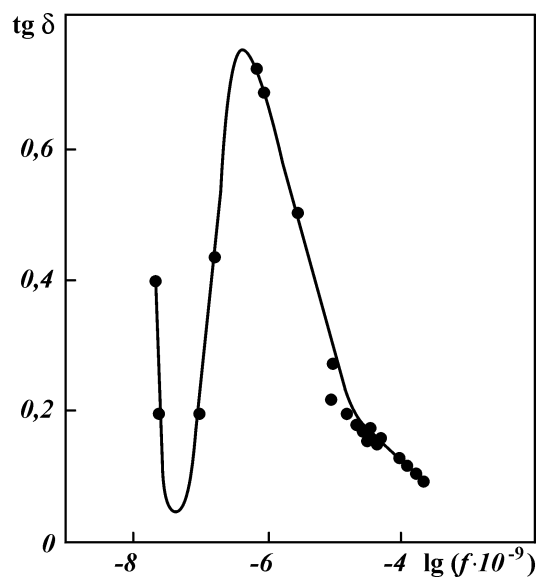


Рис. 4.11. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для растворителя № 1 при температуре 293 К

мости $\epsilon_s(T)$, $\epsilon_\infty(T)$, δ_m и $\tau(T)$, имеют изломы (или перегибы) в областях температур 303 и 318 К. Такой ход этих зависимостей свидетельствует о том, что при температурах выше 318 К начинается расслоение фазы НКМА на две фазы.

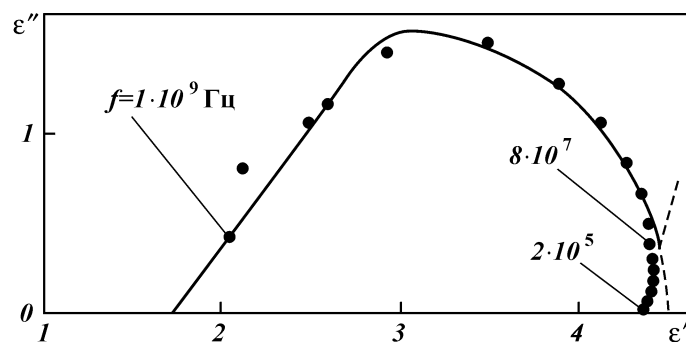


Рис. 4.12. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости растворителя № 1 при температуре 293 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $8 \cdot 10^7$ и $1 \cdot 10^9$ Гц — значение граничных частот соответственно для второй и последней релаксаций в спектре

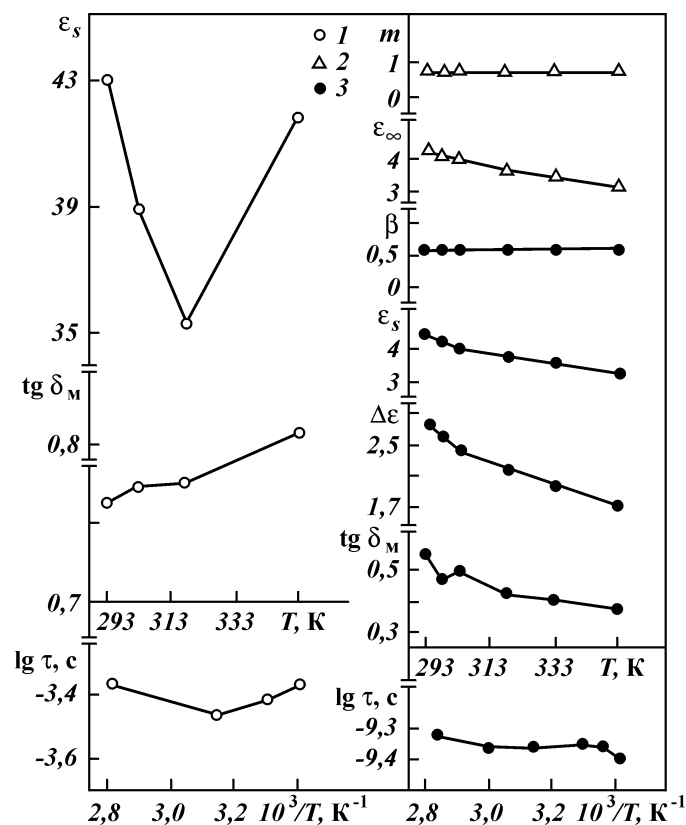


Рис. 4.13. Температурные зависимости диэлектрических параметров для растворителя № 1:
1, 2, 3 – соответственно первая, вторая и последняя релаксации в спектре

Число надмолекулярных структур, отражаемых второй релаксацией, не зависит от температуры (показатель $m(i) = \text{const}$), содержание этой фазы в растворителе № 1 незначительно. Величина ϵ_∞ в области температур 293–353 К слабо и монотонно убывает с ростом температуры, т.е. идет слабая агрегация данных структур. Определяемая ими фаза термодинамически достаточно устойчива.

Ход зависимостей $\beta(T)$, $\epsilon_s(T)$, $\epsilon(T)$, $\text{tg } \delta_m$ и $\tau(T)$, характеризующих последнюю релаксацию в спектрах растворителя № 1, позволяет заключить, что при температурах, превышающих 303 К, фаза надмолекулярных структур, отражаемая этой релаксацией, склонна к расслоению на две фазы.

Наиболее вероятно, что выявленные надмолекулярные структуры в растворителе № 1 являются комплексами молекул бензина С2-80/120 и N,N диметилформамида с различной степенью упорядоченности, достаточно равномерно распределенными в среде толуола.

По поляризационным и релаксационным характеристикам растворитель № 1 сходен с исследованными извлекаемыми нефтями и изовязкозными моделями пластовых нефтей. С учетом того, что этот растворитель моделирует извлекаемую нефть пласта Д₁ по поверхностным свойствам и взаимной растворимости ее основных фракций, следует ожидать, что он является одним из самых эффективных реагентов смешивающегося вытеснения.

ÉÎ‡, ‡ 5

ëèÖäíêõ äéàèãÖäëçéâ
ÑàüãÖäíêàóÖëäéâ èêéçàñÄÖàéë-
íà èêéëíÖâð àï àéÑÖãÖâ éëíÄ-
íéóçéâ çÖî íà

Простейшими моделями остаточной нефти являются сухие и насыщенные бензином С2-80/120 образцы горных пород. В проведенных исследованиях были использованы подготовленные по ОСТ 39-195–86 песчаники пласта Д₁ Туймазинского (пластовая температура 309 К), Уршакского (пластовая температура 318 К) месторождений и Уразметовской площади (пластовая температура 318 К). Песчаники были дважды отэкстрагированы, обессолены и высушены.

Основная цель диэлектрических исследований простейших моделей остаточной нефти заключается в установлении видов коллоидных частиц пластовой нефти, преимущественно вытесняющихся из горной породы с естественной водо- и нефтенасыщенностью [80, 82, 89].

5.1. àÑÖçíâí àäÄñàü ÇàÑéÇ äéãäéàÑçõï óÄëíàñ Ç èêéëíÖâð àï àéÑÖãüï éëíÄíéóçéâ çÖî íà

Для изученных в области температур от 293 до 353 К систем значения удельной электропроводности, измеренной на частоте электромагнитных колебаний 20 Гц, группируются вокруг величины $\sigma = 10^{-8}$ См/м, доходя в отдельных случаях до значения 10^{-10} См/м, характерного для минералов – полупроводников. На рис. 5.1 и 5.2 изображены температурные зависимости σ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$, определенного на частоте $2 \cdot 10^5$ Гц, характеризующие исследованные простейшие модели остаточной нефти [80, 82]. Данные зависимости имеют сложный ход. В областях пластовых температур наблюдаются экстремумы и перегибы, что обычно связывается с фазовыми переходами в системе. Ход зависимостей $\sigma(T)$ про-

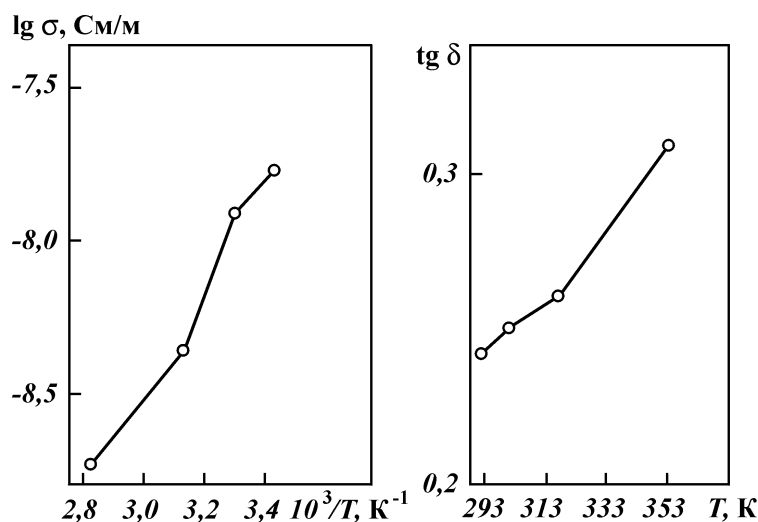


Рис. 5.1. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ для сухого песчаника пласта Д₁ Уразметовской площади

тивоположен ходу зависимостей $\lg \sigma - 1/T$ для полимеров с ионной проводимостью. Величины $\tan \delta$ являются завышенными по сравнению с известными для песчаников. С ростом температуры значения $\tan \delta$ изменяются противоположным образом по сравнению с величинами σ . Это противоречие обусловлено существованием в поровом пространстве изученных песчаников остаточной нефти в незначительном количестве. В исследованной области температур произошел структурный переход в системе типа “порядок – беспорядок” [114]. В результате этого перехода в остаточной нефти изменилась вращательная способность диполей и их число. Этим и объясняется рост величины $\tan \delta$ с повышением температуры.

Характерные для сухих и насыщенных бензином С2-80/120 уршакского и уразметовского песчаников спектры ϵ^* в звуковом диапазоне частот электромагнитных колебаний изображены на рис. 5.3 (см. рис. 2.5). Диэлектрическая дисперсия спектров определяется в основном электропроводностью, а на низких частотах возможно и приэлектродной поляризацией. В спектрах не обнаружена релаксация, обусловленная коллоидными частицами извлекаемых нефтей и моделей нефтей типа ФПС.

В данном диапазоне частот электромагнитных колебаний в спектрах ϵ^* сухого и насыщенного бензином туймазинского пе-

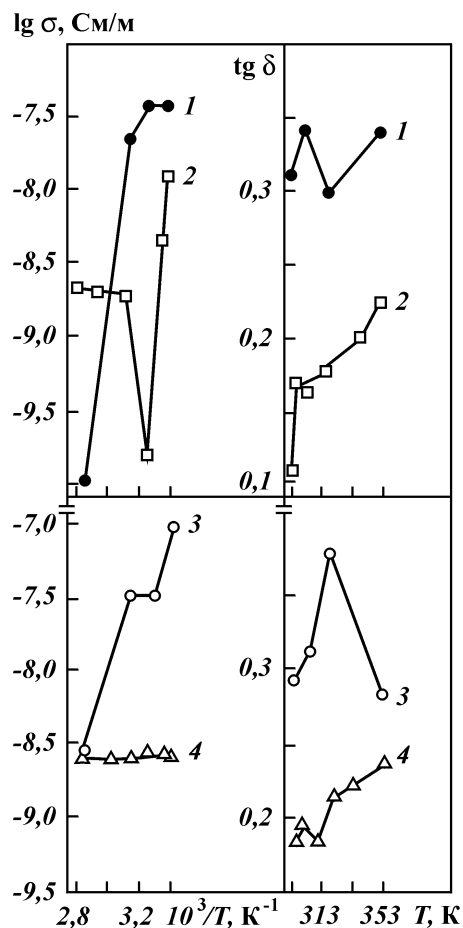


Рис. 5.2. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и тангенса угла диэлектрических потерь $\lg \delta$ для песчаников пласта Д₁: 1, 2 – сухой песчаник соответственно Уршакского и Туймазинского месторождений; 3, 4 – насыщенный бензином С2-80/120 песчаник соответственно Уршакского и Туймазинского месторождений

счаника выявлена первая релаксация (рис. 5.4), формально определяемая поляризацией поверхности раздела Максвелла – Вагнера (3.3). Величины τ для этих систем в интервале температур от 293 до 353 К лежат в пределах $(2,654 \pm 3,98) \cdot 10^{-6}$ С. Полученный результат свидетельствует об увлажненности испытанных образцов туймазинского песчаника [82].

В диапазоне радиочастот электромагнитного поля от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц в спектрах ϵ^* сухого уразметовского песчаника при температурах ниже пластовой были выявлены три перекрывающиеся релаксации дебаевского типа (3.2). При температурах выше пластовой вторая релаксация в интервале частот спектра

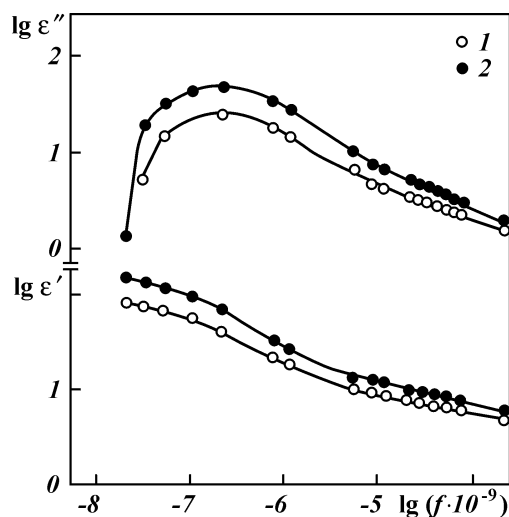


Рис. 5.3. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости насыщенного бензином С2-80/120 (1) и сухого (2) песчаников пласта Д₁ Уршакского месторождения при температуре 293 К:
 ϵ' , ϵ'' – соответственно относительная диэлектрическая проницаемость и фактор диэлектрических потерь

от $1,5 \cdot 10^7$ до $8 \cdot 10^7$ Гц исчезает (рис. 5.5). Относящиеся к первой, второй и последней релаксациям в спектре времена релаксации τ имеют значения соответственно 10,6–14; 3,38–4,62 и

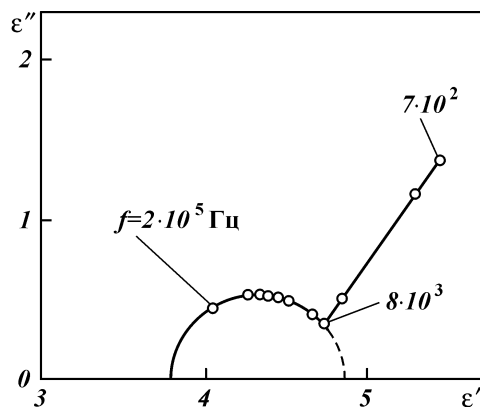


Рис. 5.4. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости сухого песчаника пласта Д₁ Туймазинского месторождения при температуре 293 К:
 $f = 7 \cdot 10^2$ и $2 \cdot 10^3$ Гц – значения граничных частот для первой релаксации в спектре

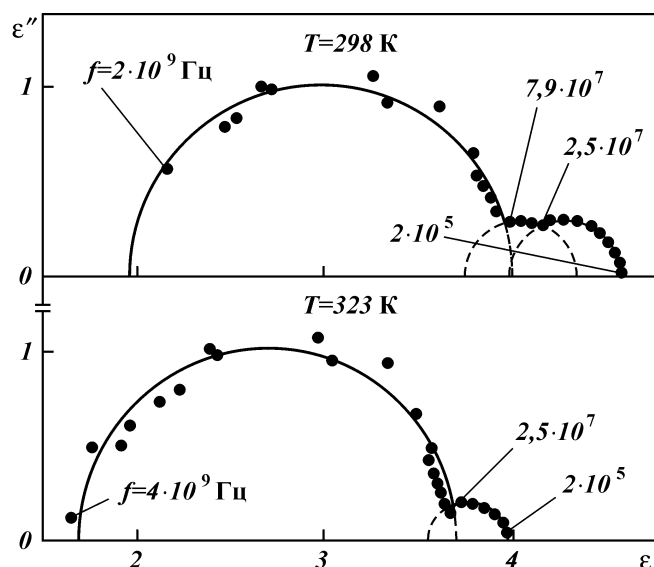


Рис. 5.5. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости сухого песчаника пласта Д₁ Уразметовской площади при различных температурах:
f – значения граничных частот для первой, второй и последней релаксаций в спектре

0,211–0,235 нс. Выявленными релаксациями определяются твердокристаллические, жидkokристаллические и мицеллообразные типа сферических мицелл неонолов коллоидные частицы остаточной нефти. Фазовый переход жидkokристаллической фазы (мезофазы) в другие фазы наблюдается также в неонлах при температурах выше температуры их плавления (см. рис. 3.22) [80].

Спектры ϵ^* в диапазоне частот от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц при пластовой температуре сухого и насыщенного бензином туймазинского песчаника изображены на рис. 5.6 [83]. В спектрах сухого песчаника в интервале температур 293–298 К на частотах от $2 \cdot 10^5$ до $(2 \div 2,5) \cdot 10^7$ Гц выявлена слабоинтенсивная ($\text{tg } \delta_m = 0,034 \div 0,036$) вторая релаксация, отражаемая формулой Дебая (3.2) и обусловленная фазой твердокристаллических коллоидных частиц нефти ($\tau = 4,023 \div 6,18$ нс). В области температур 303–328 К эта релаксация на частотах спектра $2 \cdot 10^5 \div (0,6 \div 1,2) \cdot 10^7$ Гц подчиняется правилу m-й степени (1.5) и определяется фазой коллоидных частиц типа пластинчатых мицелл неонолов (см. табл. 3.1), содержание которой в остаточной нефти растет с повышением температуры ($m = 0 \div 1$). При тем-

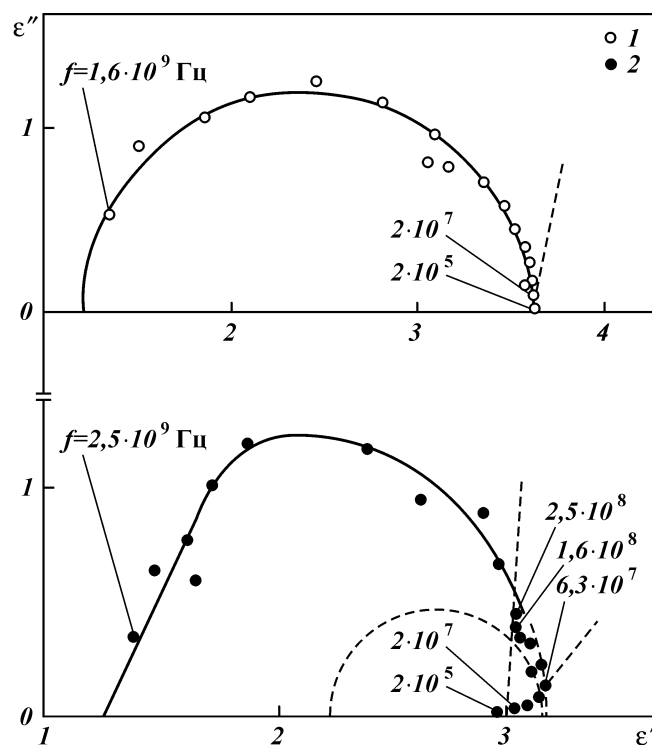


Рис. 5.6. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости сухого (1) и насыщенного бензином С2-80/120 (2) песчаников пласта Д₁ Туймазинского месторождения при температуре 309 К:
f – значения граничных частот для второй, третьей, четвертой, пятой и последней релаксаций в спектре

пературах выше 298 К установлен фазовый переход твердо-кристаллических частиц в указанные мицеллообразные. На частотах спектров от $(0,6 \div 1,2) \cdot 10^7$ до $(1,2 \div 6,3) \cdot 10^7$ Гц в диапазоне температур от 309 до 328 К проявляется третья релаксация, также подчиняющаяся правилу m-й степени, и отражающая фазу коллоидных частиц типа палочкообразных мицелл (см. табл. 3.1) с незначительным ее содержанием в остаточной нефти ($m = 0,87 \div 0,93$). При температурах от 293 до 328 К в интервале частот спектров от $(1,2 \div 6,3) \cdot 10^7$ до $1,5 \cdot 10^9$ Гц установлена интенсивная ($\text{tg } \delta_m = 0,48 \div 0,54$) последняя релаксация, удовлетворяющая соотношению Дебая (3.2), отражающая фазу коллоидных частиц нефти типа сферических мицелл неонов ($\tau = 0,278 \div 0,319$ нс).

В спектрах насыщенного бензином туймазинского песчаника в интервале частот от $2 \cdot 10^5$ до $(2 \div 6,3) \cdot 10^7$ Гц при температурах 293–353 К установлена вторая релаксация, подчиняющаяся правилу m -й степени (1.5). Она отражает фазу коллоидных частиц типа пластинчатых мицелл (см. табл. 3.1) в заметном количестве ($m \rightarrow 0$). Определяемая правилом m -й степени в области температур 293–309 К на частотах спектров $2 \cdot 10^7 - (6,3 \div 8) \cdot 10^7$ Гц третья релаксация обусловлена частицами типа палочкообразных мицелл в сравнительно небольшом количестве ($m = 0,61 \div 0,9$). В интервале температур 293–353 К на частотах спектров от $(4 \div 8) \cdot 10^7$ до $(2 \div 2,5) \cdot 10^8$ Гц проявляется заметная по интенсивности ($\text{tg } \delta_m = 0,1 \div 0,21$) четвертая релаксация дебаевского типа (3.2). Она отражает фазу коллоидных частиц промежуточных по виду между жидкокристаллическими и мицеллообразными ($\tau = 0,182 \div 0,345$ нс). В интервале частот спектров от $(2 \div 2,5) \cdot 10^8$ до $(2,8 \div 4) \cdot 10^8$ Гц при температурах 293–323 К установлена пятая релаксация, определяемая правилом m -й степени, и отражающая фазу воды, адсорбированной в незначительном количестве ($m = 0,8 \div 0,99$) на различных микрорах поверхности порового пространства. В области частот спектров от $(2,8 \div 4) \cdot 10^8$ до $3 \cdot 10^9$ Гц в диапазоне температур 293–353 К обнаружена интенсивная ($\text{tg } \delta_m = 0,48 \div 0,72$) последняя релаксация, определяемая соотношением Коула – Дэвидсона (3.1) с изменяющимся в широких пределах параметром асимметрии $\beta = 0,48 \div 1$. Эта релаксация отражает фазу коллоидных частиц типа набора сферических мицелл неонолов с различной степенью упорядоченности ($\tau = 0,129 \div 0,2$ нс).

Спектр ϵ^* насыщенного бензином уразметовского песчаника при пластовой температуре приведен на рис. 5.7. Для сравнения на этом рисунке показан спектр ϵ^* насыщенного моделью уршакской нефти туймазинского песчаника, измеренный при пластовой температуре.

В интервале частот спектров насыщенного бензином уразметовского песчаника от $2 \cdot 10^5$ до $(3,2 \div 5) \cdot 10^7$ Гц при температурах 293–303 К выявлена первая релаксация, определяемая правилом m -й степени (1.5). Она отражает фазу коллоидных частиц нефти типа пластинчатых мицелл неонолов (см. табл. 3.1) в заметном количестве ($m \rightarrow 0$). В области температур 313–353 К на частотах спектров от $2 \cdot 10^5$ до $(1,3 \div 2,5) \cdot 10^7$ Гц первая релаксация отражается формулой Дебая (3.2) и является слабоинтенсивной ($\text{tg } \delta_m = 0,014 \div 0,027$). Она определяет фазу коллоидных частиц типа твердокристаллических ($\tau = 6,84 \div 14,4$ нс). При температурах выше 303 К происходит фазовый переход коллоидных частиц типа пластинчатых ми-

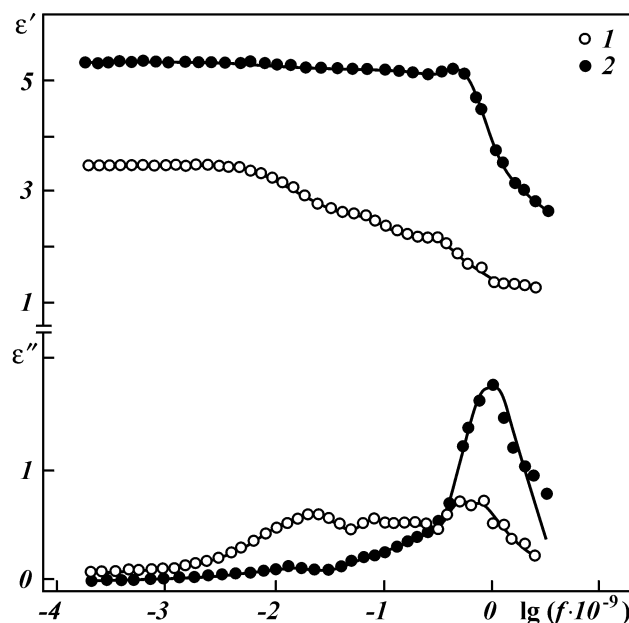


Рис. 5.7. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости для песчаников пласта Д, насыщенных различными флюидами:
1 – песчанник Уразметовской площади, насыщенный бензином С2-80/120, при температуре 318 К; 2 – песчанник Туймазинского месторождения, насыщенный моделью уршакской нефти, при температуре 309 К

целл в твердокристаллические. Обнаруженная в интервале температур 293–353 К на частотах спектров от $(1,3 \div 5) \cdot 10^7$ до $5 \cdot 10^7 \div 1,3 \cdot 10^8$ Гц вторая релаксация подчиняется правилу m -й степени и определяется фазой коллоидных частиц типа палочкообразных мицелл (см. табл. 3.1) в незначительном количестве ($m = 0,74 \div 0,99$). Выявленная на частотах спектров от $(5 \cdot 10^7 \div 1,3 \cdot 10^8)$ до $(2 \div 2,5) \cdot 10^8$ Гц при температурах 293–353 К заметная по интенсивности $\text{tg } \delta_m = 0,08 \div 0,16$ третья релаксация определяется соотношением Дебая (3.2) и обусловлена фазой коллоидных частиц, промежуточных по виду между жидкокристаллическими и мицеллообразными ($\tau = 0,253 \div 0,353$ нс). Обнаруженная при температурах 293–353 К в интервале частот спектров от $(2 \div 2,5) \cdot 10^8$ до $(4 \div 4,5) \cdot 10^8$ Гц четвертая релаксация определяется правилом m -й степени и обусловлена фазой коллоидных частиц типа цилиндрических мицелл (см. табл. 3.1) в заметном количестве ($m = 0,52 \div 0,77$). Последняя релаксация в интервале частот спектров от $(4 \div 4,5) \cdot 10^8$ до $3 \cdot 10^9$ Гц в

области температур 293–353 К описывается соотношением Коула – Дэвидсона (3.1) с изменяющимся в сравнительно широких пределах параметром асимметрии $\rho = 0,38 \pm 0,59$. Релаксация интенсивная ($\operatorname{tg} \delta_m = 0,34 \pm 0,51$) и обусловлена фазой коллоидных частиц типа набора сферических мицелл неололов с различной степенью упорядоченности ($\tau = 0,1592$ нс) [83].

5.2. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОВ ПРОСТЕЙШИХ МОДЕЛЕЙ ОСТАТОЧНОЙ НЕФТИ В ЗВУКОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Измеренные на частоте $2 \cdot 10^5$ Гц в области температур 293–353 К значения ϵ_∞ сухих и насыщенных бензином песчаников близки к известным для сухих песчаников величинам ϵ_s (рис. 5.8). На зависимостях $\epsilon_\infty(T)$ в областях пластовых температур наблюдаются перегибы. Для насыщенных бензином песчаников они являются ярко выраженными, что является следствием уже отмеченного структурного перехода в них типа “порядок – беспорядок”.

Из приведенных на рис. 5.9 зависимостей для сухого и насыщенного бензином туймазинского песчаника (как уже отмечалось – увлажненного) следует, что зависимости $\epsilon_s(T)$ и

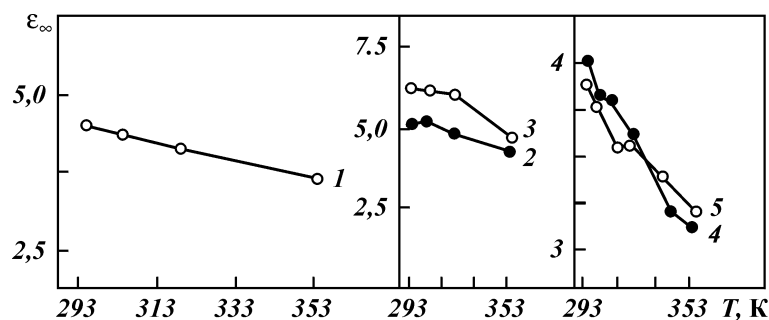


Рис. 5.8. Температурные зависимости высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ для песчаников пласта Д₁:

1 – сухой песчаник Уразметовской площади; 2, 3 – соответственно сухой и насыщенный бензином С2-80/120 песчаник Уршакского месторождения; 4, 5 – соответственно сухой и насыщенный бензином С2-80/120 песчаник Туймазинского месторождения

$\Delta \epsilon(T)$ имеют одинаковый ход (формально отсутствуют при-

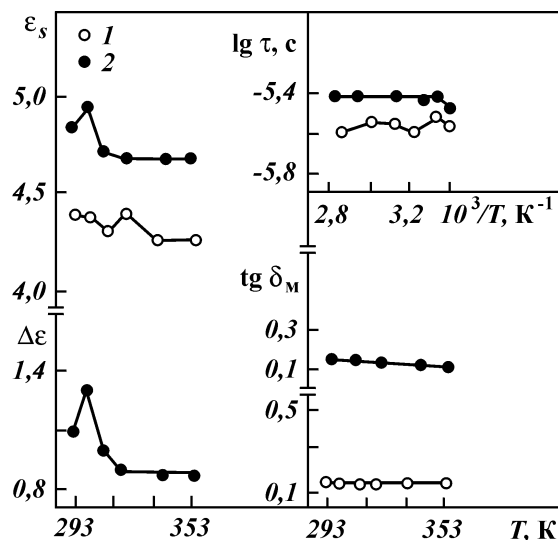


Рис. 5.9. Температурные зависимости диэлектрических параметров, характеризующие первую релаксацию в спектрах песчаника пласта Д₁ Туймазинского месторождения:

1, 2 – соответственно сухой и насыщенный бензином С2-80/120 песчаник

знаки расслоения фазы воды, представленной НКМА), а зависимости $\tau(T)$ имеют неаррениуссовский вид. Зависимости $\text{tg } \delta_m(i)$ слабо зависят от температуры. На зависимостях структурных и динамического параметров наблюдаются экстремумы и перегибы в областях температур 298 и 309 К (пластовая температура). Анализ агрегативной и термодинамической устойчивости НКМА воды показывает, что при температурах выше пластовой происходит расслоение фазы НКМА на две фазы. Для насыщенного бензином песчаника расслоение протекает более интенсивно.

5.3. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОВ ПРОСТЕЙШИХ МОДЕЛЕЙ ОСТАТОЧНОЙ НЕФТИ В ДИАПАЗОНЕ РАДИОЧАСТОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Представленные на рис. 5.10 и 5.11 зависимости $\epsilon_s(T)$, $\Delta\epsilon(T)$, $\sigma(T)$, $\tau(T)$ и $\text{tg } \delta_m(i)$ для сухого уразметовского песчаника имеют чрезвычайно сложный ход. Зависимости $\epsilon_s(T)$ и $\Delta\epsilon(T)$,

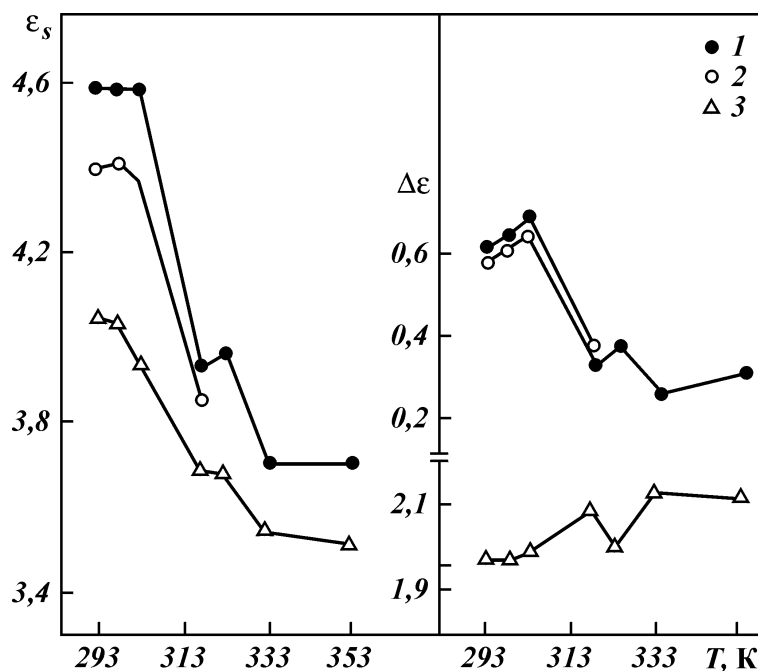


Рис. 5.10. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , диэлектрической дисперсии $\Delta\epsilon$ для сухого песчаника пласта D_1 Уразметовской площади:
1, 2, 3 – соответственно первая, вторая и последняя релаксации в спектре

относящиеся к первой и второй релаксациям, характеризуются одинаковым ходом, что формально свидетельствует об отсутствии признаков расслоения в определяемых ими фазах коллоидных частиц соответственно твердокристаллической и мезофазе. Для фазы мицеллообразных частиц, отражаемой последней релаксацией в спектрах, имеются признаки ее расслоения на две фазы. Зависимости $\tau(T)$ характеризуются неаррениуссовским видом. Судя по значениям $\text{tg } \delta_m$, первая и вторая релаксация относятся к слабоинтенсивным, а последняя в спектре является интенсивной. При температурах выше пластовой (318 K) мезофаза полностью переходит в фазу мицеллообразных коллоидных частиц. Такой фазовый переход подтверждается значительным ростом величин $\text{tg } \delta_m$ в температурном интервале от 318 до 353 K для последней релаксации. Данная мезофаза является лиотропным жидким кристаллом. Наиболее вероятно, что она представляет из себя высококон-

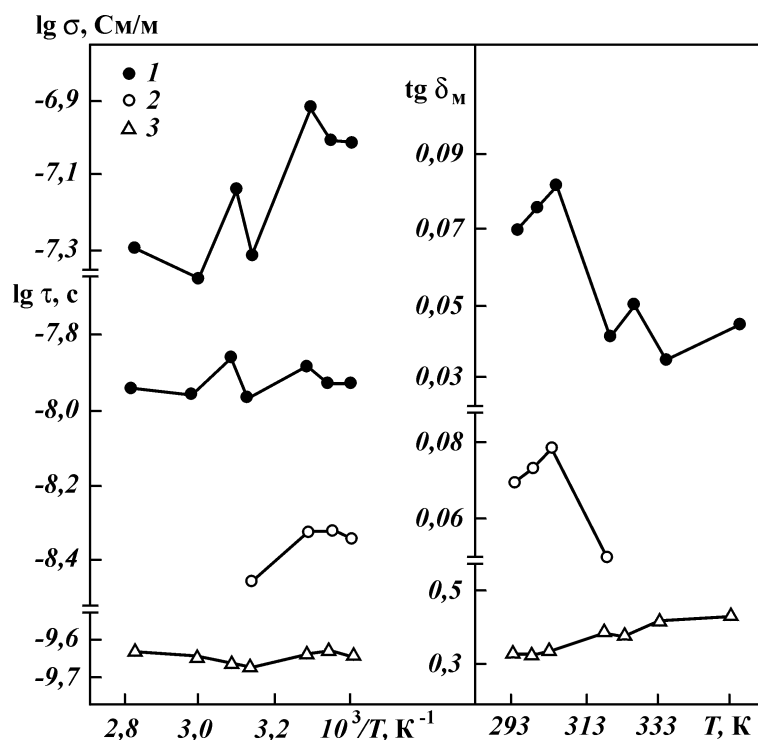


Рис. 5.11. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\lg \delta_m$, времени релаксации τ для сухого песчаника пласта D₁ Уразметовской площади:
1, 2, 3 – соответственно первая, вторая и последняя релаксации в спектре

центрированный раствор смол в светлых фракциях нефти. Первая и последняя релаксации в спектрах характеризуются ярко выраженными перегибами и экстремумами на температурных зависимостях удельной электропроводности и диэлектрических параметров в областях температур 303, 318, 323 и 333 К. Они обусловлены явлениями дезагрегации и агрегации коллоидных частиц, составляющих фазы, определяемые этими релаксациями. В явлениях дезагрегации коллоидных частиц заметную роль играют гетероатомы (S + N + O). Различие в интенсивности этих явлений определяет существенную разницу в содержании гетероатомов в остаточной и извлекаемой нефтях [94]. Анализ агрегативной и термодинамической устойчивости твердокристаллических и мицеллообразных коллоидных частиц остаточной нефти свидетельствует о полном рас-

слоении фаз, отражаемых этими частицами, на жидкую (термотропная жидкость) и твердую фазы в интервале температур от 318 до 333 К. При температурах от 333 до 353 К происходит выделение твердой фазы из фазы твердокристаллических частиц. В случае фазы мицеллообразных частиц наблюдается только склонность к выделению твердой фазы.

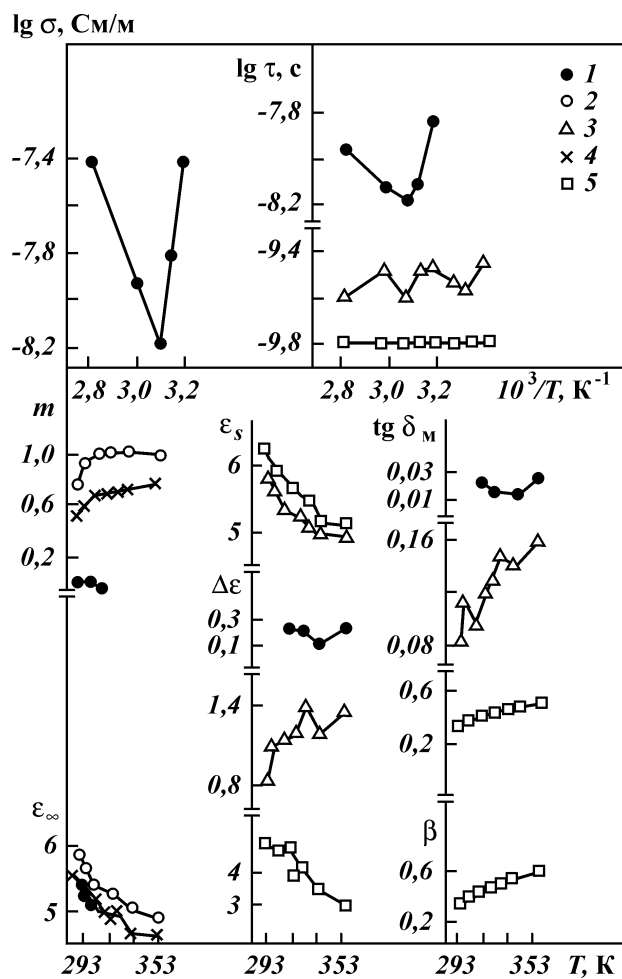


Рис. 5.12. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров спектров песчаника пласта Д₁ Уразметовской площади, насыщенного бензином С2-80/120: 1, 2, 3, 4, 5 – соответственно первая, вторая и последняя релаксации в спектре

Представленная мицеллообразными частицами фаза термодинамически более устойчивая, чем твердокристаллическая [80].

Приведенные на рис. 5.12–5.14 температурные зависимости удельной электропроводности и диэлектрических параметров спектров сухого туймазинского и насыщенных бензином уразметовского и туймазинского песчаников показывают на то, что они являются ярко выраженными дисперсными системами. Насыщенные бензином песчаники характеризуются большим многообразием видов коллоидных частиц, особенно мицеллообразных с различной степенью их упорядоченности, по сравнению с сухими. Для фаз различных видов коллоидных частиц, выявленных в этих системах, характерны как явления расслоения на жидкую и твердую фазы, так и выделения твердой фазы или склонности к этому. Наиболее выражено эти явле-

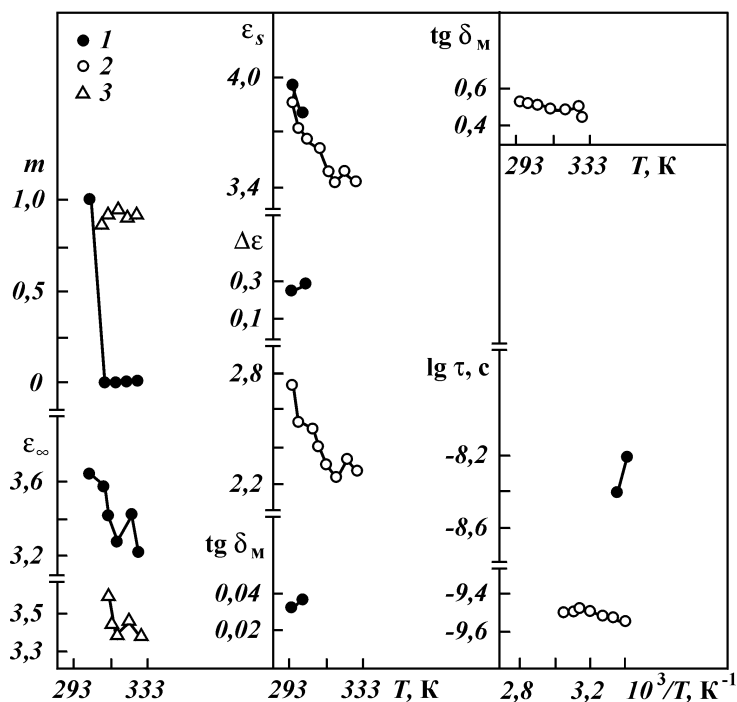


Рис. 5.13. Температурные зависимости диэлектрических параметров спектров сухого песчаника пласта Д₁ Туймазинского месторождения: 1, 2, 3 – соответственно первая, вторая, третья и последняя релаксации в спектре

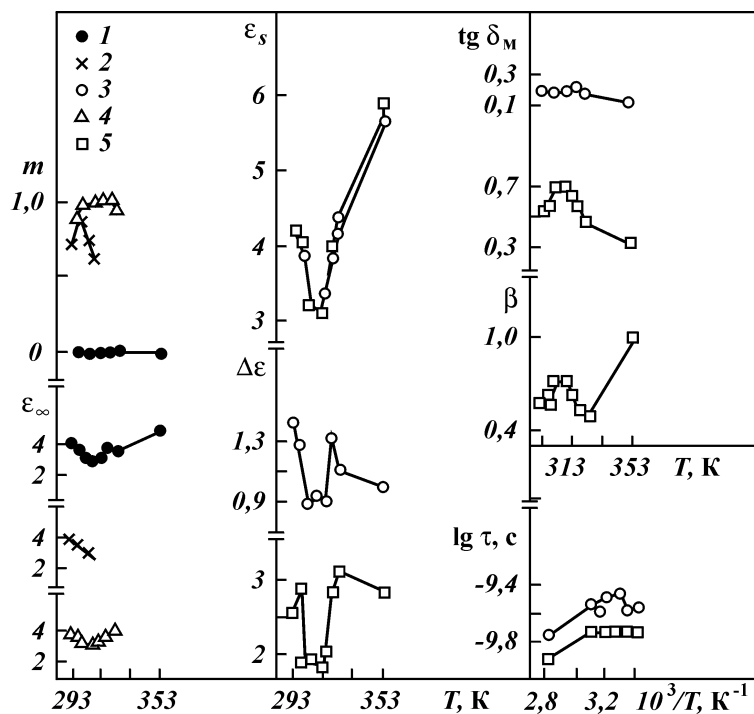


Рис. 5.14. Температурные зависимости диэлектрических параметров спектров песчаника пласта D_1 Туймазинского месторождения, насыщенного бензином С2-80/120: 1, 2, 3, 4, 5 – соответственно вторая, третья, четвертая, пятая и последняя релаксации в спектре

ния протекают в фазах остаточной нефти насыщенного бензином туймазинского песчаника (см. рис. 5.14) [83].

Проведенные диэлектрические исследования простейших моделей остаточной нефти в диапазоне частот электромагнитного поля от $2 \cdot 10$ до $3 \cdot 10^9$ Гц и области температур от 293 до 353 К показали, что в фазах остаточной нефти, представленных различными видами коллоидных частиц, в области пластовой температуры и выше наблюдаются фазовые переходы коллоидных частиц одного вида в другой и явления расслоения фаз на жидкую и твердую фазы и выделения твердой фазы или склонности к этому. Считается, что явления расслоения растворов сходны с фазовыми переходами второго рода [4]. Установлено, что мезофаза и фаза ФПС наиболее неустойчивые из фаз пластовой нефти. При горячей экстракции спирто-

бензольной смесью из песчаников полностью вытесняется только фаза ФПС. Поскольку при таком сильном воздействии на песчаники полностью из них вытесняется только данная фаза, при вытеснении нефти из реального пласта теоретически полностью можно извлечь только нефть, представленную фазой ФПС [78]. Преимущественное вытеснение из горной породы фазы пластовой нефти типа ФПС представляется доминирующим фактором при разработке методов оценки нефтewытесняющей способности реагентов по данным диэлектрических исследований моделей нефтеносного пласта после вытеснения из них нефти водой и растворами испытуемых реагентов.

Глава 6

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПРОСТЫХ МОДЕЛЕЙ ОСТАТОЧНОЙ НЕФТИ

Более сложными моделями, чем простейшие модели остаточной нефти, являются ее простые модели. Это сухие горные породы, насыщенные извлекаемыми нефтями, изовязкими моделями пластовых нефтей, пресной водой, водными растворами неонолов ОП-10 и АФ₉-12 с массовой долей 5 % и смесью глицерин – вода с объемными долями соответственно 75 и 25 %. Простыми моделями остаточной нефти отражаются крайние стадии разработки нефтяных месторождений [73].

Подготовка данных моделей для диэлектрических измерений проведена в соответствии с ОСТ 39-195-86. В качестве проницаемых горных пород для них были использованы песчаники с различной гидрофильностью.

Расшифровка измеренных при пластовых температурах диэлектрических спектров простых моделей остаточной нефти проведена с целью установления видов коллоидных частиц флюидов, насыщающих песчаники. Для ряда моделей сделана оценка термодинамической и агрегативной устойчивости различных видов коллоидных частиц флюидов, входящих в них, в области температур от 293 до 353 К [82–85].

6.1. РАСШИФРОВКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПЕСЧАНИКОВ, НАСЫЩЕННЫХ ИЗВЛЕКАЕМЫМИ НЕФТЯМИ И МОДЕЛЯМИ НЕФТЕЙ

В качестве осадочных горных пород в простых моделях остаточной нефти использованы песчаники пластов С_{II} Ново-Хазинской площади Арланского, БС₁₀ Мартемьяновского – Тереевского, Д_{1,2} Сергеевского, Д₁ Туймазинского и Уршакского нефтяных месторождений, а также пласта Д₁ Уразметовской площади.

Измеренные в звуковом диапазоне частот электромагнитных колебаний от $2 \cdot 10$ до $2 \cdot 10^5$ Гц значения удельной электро-

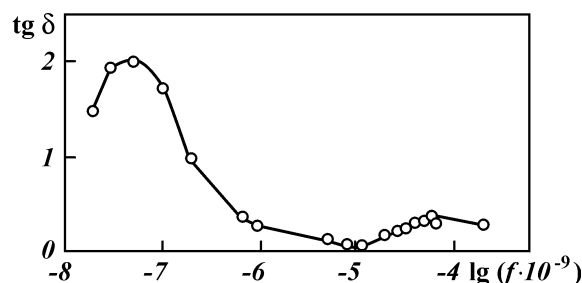


Рис. 6.1. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для песчаника пласта D_1 Уршакского месторождения, насыщенного моделью арланской нефти, при температуре 293 К

проводности простых моделей остаточной нефти не выходили за пределы 10^{-8} – 10^{-6} См/м, за исключением песчаников, насыщенных моделью арланской нефти ($\sigma > 10^{-6}$ См/м). Диэлектрические спектры данных моделей в этом диапазоне частот представлены на рис. 6.1–6.3.

В области высоких частот данного диапазона в спектрах исследованных систем выявлена интенсивная первая релаксация, формально определяемая поляризацией поверхности раздела Максвелла – Вагнера (3.3).

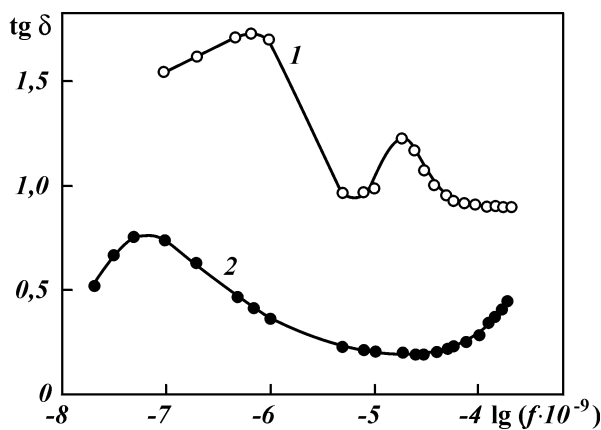


Рис. 6.2. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для песчаников: 1 – песчаник пласта C_{11} Арланского месторождения, насыщенный моделью арланской нефти, при температуре 297 К; 2 – песчаник пласта BC_{10} Мартымяновского-Тетеревского месторождения, насыщенный вынгапурской нефтью, при температуре 353 К

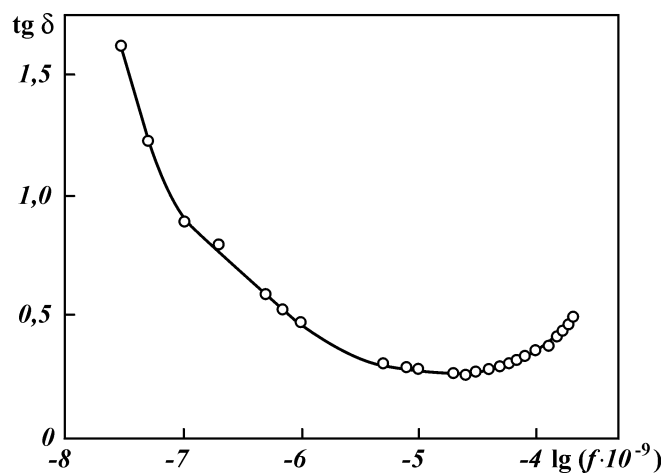


Рис. 6.3. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для песчаника пластов $D_{1,2}$ Сергеевского месторождения, насыщенного югомаш-максимовской нефтью, при температуре 305 К

Определенные в диапазоне радиочастот электромагнитного поля величины низкочастотной удельной электропроводности простых моделей остаточной нефти лежат в пределах 10^{-8} – 10^{-6} См/м. В данном диапазоне частот изученные модели являются диэлектриками. На рис. 6.4–6.6 (см. рис. 5.7) приведены спектры ϵ^* исследованных систем в диапазоне частот от

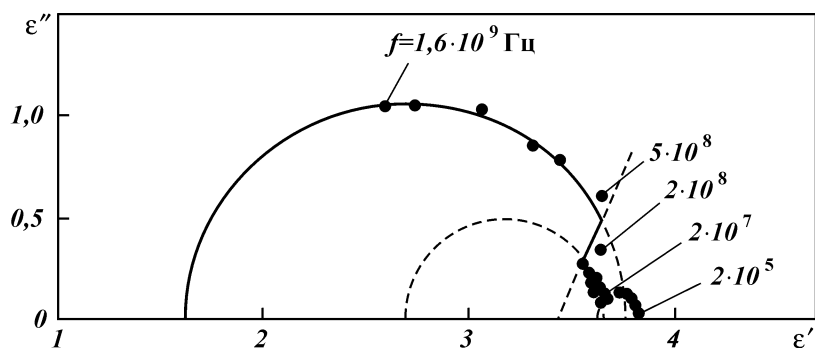


Рис. 6.4. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости для песчаника пластов $D_{1,2}$ Сергеевского месторождения, насыщенного югомаш-максимовской нефтью, при температуре 305 К:

$f = 2 \cdot 10^5$; $2 \cdot 10^7$; $2 \cdot 10^8$; $5 \cdot 10^8$ и $1,6 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой и последней релаксаций в спектре

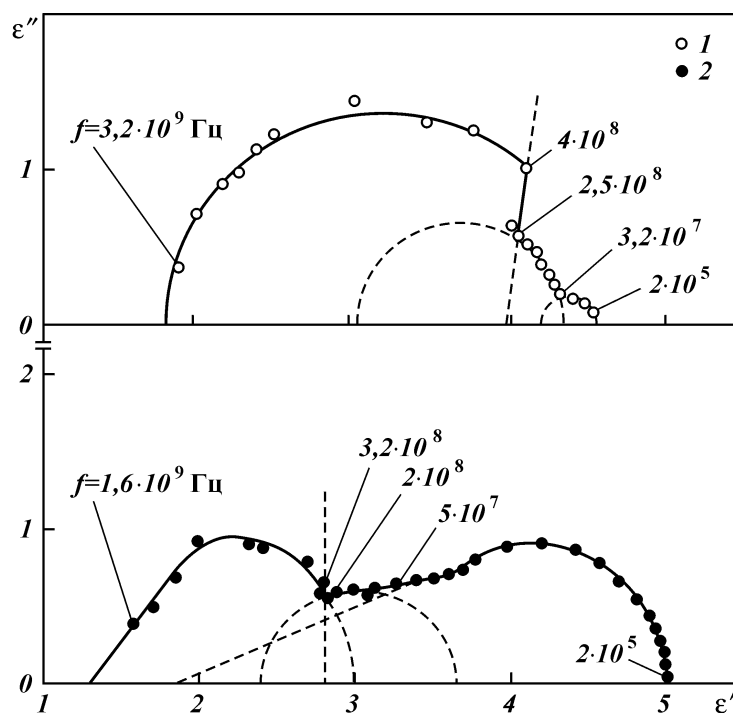


Рис. 6.5. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости для песчаников пласта Д₁ Уразметовской площади, насыщенных моделями уршакской при температуре 298 К (1) и арланской нефтей при температуре 318 К (2): f – значения граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой и последней релаксаций в спектре

$2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц. В спектрах обнаружены перекрывающиеся релаксации, определяемые правилом m -й степени (1.5), соотношениями Дебая (3.2) и Коула – Дэвидсона (3.1).

В табл. 6.1 и 6.2 приведены времена релаксации τ_n и величины максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_{mn}$ ($n = 1, 2, 3 \dots m$ – порядковый номер релаксации в спектре), характеризующие релаксации, выявленные в спектрах исследованных моделей. Спектры простых моделей остаточной нефти были измерены при пластовых температурах горных пород, входящих в эти модели. Для сравнения в таблицах показаны измеренные при температуре 297 К (отличной от пластовой) значения τ_n и $\text{tg } \delta_{mn}$ для модели “мартемьяновский – тетеревский песчаник + вынгапурская нефть”.

Выявленные в спектрах простых моделей остаточной нефти

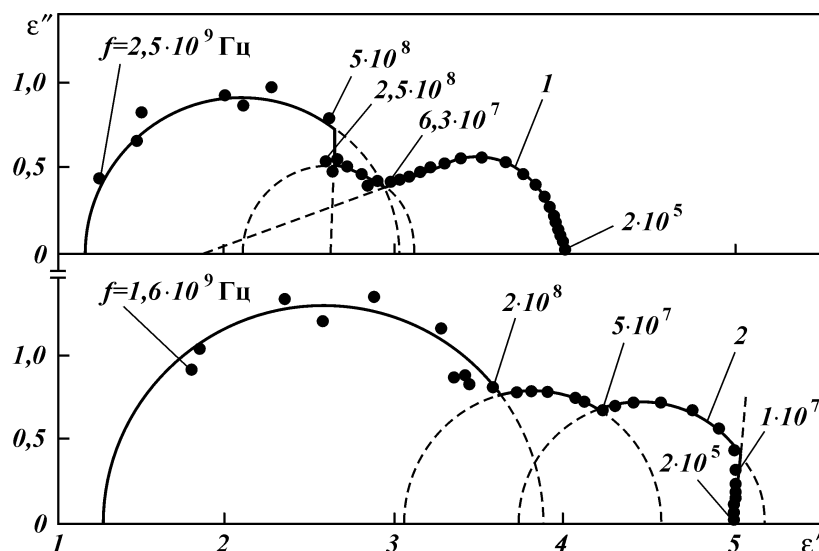


Рис. 6.6. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости для песчаников: 1 – песчаник пласта С_{II} Арланского месторождения, насыщенный моделью арланской нефти, при температуре 297 К; 2 – песчаник пласта БС₁₀ Мартыняновского-Тетереvского месторождения, насыщенный вынгапурской нефтью, при температуре 353 К; f – значения граничных частот для второй, третьей, четвертой и последней релаксаций в спектре

первая, вторая, третья и последняя релаксации определяются видами коллоидных частиц соответственно типа ФПС, твердокристаллических, жидкокристаллических и мицеллообразных (см. значения τ_n в табл. 6.1), за исключением моделей – сергеевский песчаник + югомаш – максимовская нефть и уразметовский песчаник + модель уршакской нефти. В данных случаях третья релаксация в спектре отражает коллоидные частицы промежуточные по виду между жидкокристаллическими и мицеллообразными ($\tau_3 = 0,234 \div 0,375$ нс). Вторая релаксация в спектрах некоторых моделей (например, см. рис. 6.5 и 6.6) описывается соотношением Коула – Дэвидсона в интервале частот от $2 \cdot 10^5$ до $5 \cdot 10^7$ Гц. Она отражает фазу пластовой нефти типа набора гелеобразных и твердокристаллических коллоидных частиц. Подчиняющаяся правилу m -й степени (см. рис. 6.4 – 6.6) в интервале частот от $2 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^8$ Гц четвертая релаксация в спектрах изученных моделей определяется фазой коллоидных частиц типа цилиндрических мицелл неонолов (см. табл. 3.1), за исключением насыщенного моделью уршакской

§ 6.1

Величины τ_n , характеризующие простые модели остаточной нефти

Номер модели*	Температура, К	Время релаксации τ_n , нс			
		τ_1	τ_2	τ_3	τ_m
1	297	7961,7	10,726	0,5742	0,1726
2	353	796,1	5,339	0,8811	0,2351
2	297	796,1	8,7492	0,4795	0,2093
3	305	796,1	14,256	0,234	0,103
4	318	3180	—	—	—
5	318	2900	—	—	—
6	318	—	6,724	0,375	0,2215
7	318	—	13,95	1,265	0,20
8	309	15900	7,37	1,005	0,265

*1 – арланский песчаник + модель арланской нефти; 2 – мартемьяновский-тетеревский песчаник + вынгапурская нефть; 3 – сергеевский песчаник + югомаш-максимовская нефть; 4 – уршакский песчаник + модель уршакской нефти; 5 – уршакский песчаник + модель арланской нефти; 6 – уразметовский песчаник + модель уршакской нефти; 7 – уразметовский песчаник + модель арланской нефти; 8 – туймазинский песчаник + модель уршакской нефти

нефти туймазинского песчаника. В этом случае данная релаксация в интервале частот спектра от $2 \cdot 10^8$ до $4 \cdot 10^8$ Гц отражает воду, адсорбированную на различных минералах порового пространства песчаника. Определяемая правилом m -й степени релаксация в интервале частот от $2 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^7$ Гц спектра насыщенного вынгапурской нефтью мартемьяновского-тетеревского

§ 6.2

Величины $\text{tg } \delta_m$, характеризующие простые модели остаточной нефти

Номер модели*	Температура, К	Величина $\text{tg } \delta_m$			
		$\text{tg } \delta_{m1}$	$\text{tg } \delta_{m2}$	$\text{tg } \delta_{m3}$	$\text{tg } \delta_{mp}$
1	297	1,228	0,163	0,209	0,452
2	353	0,44	0,167	0,227	0,504
2	297	0,50	0,144	0,182	0,466
3	305	0,50	0,0323	0,119	0,430
4	318	1,60	—	—	—
5	318	1,19	—	—	—
6	318	—	0,0365	0,18	0,435
7	318	—	0,23	0,20	0,480
8	309	3,09	0,20	0,21	0,380

*1 – арланский песчаник + модель арланской нефти; 2 – мартемьяновский-тетеревский песчаник + вынгапурская нефть; 3 – сергеевский песчаник + югомаш-максимовская нефть; 4 – уршакский песчаник + модель уршакской нефти; 5 – уршакский песчаник + модель арланской нефти; 6 – уразметовский песчаник + модель уршакской нефти; 7 – уразметовский песчаник + модель арланской нефти; 8 – туймазинский песчаник + модель уршакской нефти

ревского песчаника (см. рис. 6.6) отражает фазу нефти типа пластинчатых мицелл неонолов (см. табл. 3.1).

Спектры исследованных систем характеризуются интенсивной первой, сравнительно невысокой по интенсивности второй и третьей и интенсивной последней релаксациями (см. табл. 6.2). Вторая релаксация в спектрах большинства изученных моделей нефти более интенсивная, чем одноименная в спектрах простейших моделей остаточной нефти.

6.1.1. Оценка агрегативной устойчивости коллоидных частиц нефти типа ФПС

Для песчаников, насыщенных моделями нефтей, температурные зависимости низкочастотной удельной электропроводности, измеренной в звуковом диапазоне частот электромаг-

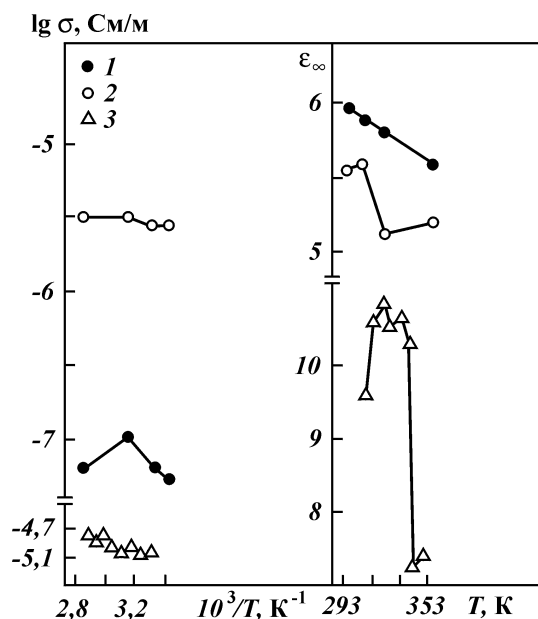


Рис. 6.7. Температурные зависимости удельной электропроводности σ , высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} на частоте $2 \cdot 10^5$ Гц для песчаников пласта Д₁ Уршакского и Туймазинского месторождений, насыщенных моделями нефтей:

1 – песчаник Уршакского месторождения, насыщенный моделью уршакской нефти; 2 – песчаник Уршакского месторождения, насыщенный моделью арланской нефти; 3 – песчаник Туймазинского месторождения, насыщенный моделью уршакской нефти

нитных колебаний, характеризовались слабо выраженными экстремумами и перегибами в областях пластовых температур (рис. 6.7). За исключением насыщенного моделью уршакской нефти уршакского песчаника, зависимости $\varepsilon_{\infty}(T)$, приведенные на этом рисунке, имеют перечисленные особенности, но более резко выраженные. Значения ε_{∞} завышены по сравнению с величинами ε_s , относящимися ко второй релаксации в спектрах изученных систем. Следовательно, в диэлектрическую дисперсию первой релаксации в спектрах этих систем вносит заметный вклад электропроводность. Спектры некоторых простых моделей остаточной нефти характеризуются значениями $\operatorname{tg} \delta \geq 1$ на высоких частотах исследуемого частотного диапазона (см. рис. 6.2), что обусловлено влиянием паразитного эффекта приэлектродной поляризации [82, 122]. Поскольку величины ε_s и ε_{∞} , характеризующие первую релаксацию, завышены (рис. 6.8), то проводить анализ термодинамической устойчивости коллоидных частиц типа ФПС представляется некорректным.

Вследствие увлажнения туймазинского песчаника, первая релаксация в моделях на его основе (см. рис. 6.8) определяется не только фазой ФПС нефти, но и фазой НКМА гра-

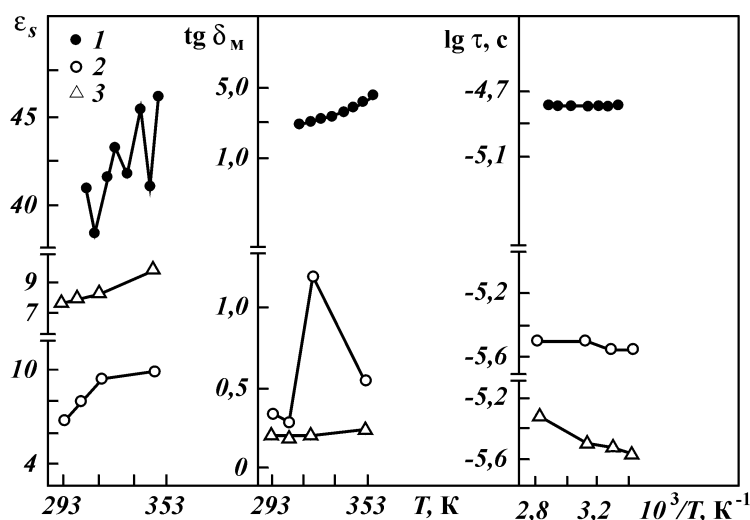


Рис. 6.8. Температурные зависимости диэлектрических параметров для песчаников пласта Д₁, насыщенных моделями нефтей: 1 – песчаник Туймазинского месторождения, насыщенный моделью уршакской нефти; 2, 3 – песчаники Уршакского месторождения, насыщенные соответственно моделями уршакской и арланской нефтей

ничного слоя воды. Это подтверждается чрезвычайно высокими значениями $\operatorname{tg} \delta_m$ для туймазинского песчаника, насыщенного моделью уршакской нефти (см. табл. 6.2 и рис. 6.8).

Зависимости $\tau(i)$ для первой релаксации в спектрах простых моделей имеют неаррениуссовский вид. Для уршакского песчаника, насыщенного моделью арланской нефти, с ростом температуры от 293 до 303 К степень агрегативной устойчивости частиц типа ФПС не изменяется, величина $\operatorname{tg} \delta_m$ уменьшается (снижается число частиц). С повышением температуры от 303 до 318 К степень агрегативной устойчивости частиц увеличивается, значение $\operatorname{tg} \delta_m$ резко растет (число частиц сильно повышается). При температурах выше пластовой температуры Арланского месторождения начинается расслоение фазы ФПС на твердую и жидкую. При дальнейшем увеличении температуры от 318 до 353 К степень агрегативной устойчивости частиц не изменяется, а величина $\operatorname{tg} \delta_m$ резко уменьшается (число частиц резко снижается). При температурах выше пластовой температуры уршакского месторождения происходит окончательное расслоение фазы ФПС на две фазы. Не исключено, что в области температуры 353 К начинается выделение твердой фазы.

Наибольшей агрегативной устойчивостью обладают коллоидные частицы типа ФПС и НКМА туймазинского песчаника, насыщенного моделью уршакской нефти (см. зависимости $\tau(i)$ на рис. 6.8).

6.1.2. Термодинамическая и агрегативная устойчивость коллоидных частиц нефти, идентифицируемых по диэлектрическим спектрам в диапазоне радиочастот электромагнитного поля

Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров, характеризующие выявленные релаксации в диапазоне частот от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц в спектрах ϵ^* песчаников, насыщенных моделями нефтей, представлены на рис. 6.9 – 6.11 [83]. Данные зависимости имеют перегибы и экстремумы в областях температур, являющихся пластовыми для горных пород и моделей нефтей, насыщающих их, а также в области температуры 333 К. Зависимости структурных параметров $\epsilon_s(i)$ и $\Delta\epsilon(i)$ характеризуются одинаковым направлением хода, а зависимости $\tau(i)$ являются неаррениуссовскими.

На примере уразметовского песчаника, насыщенного моделью арланской нефти, проведена оценка термодинамической и

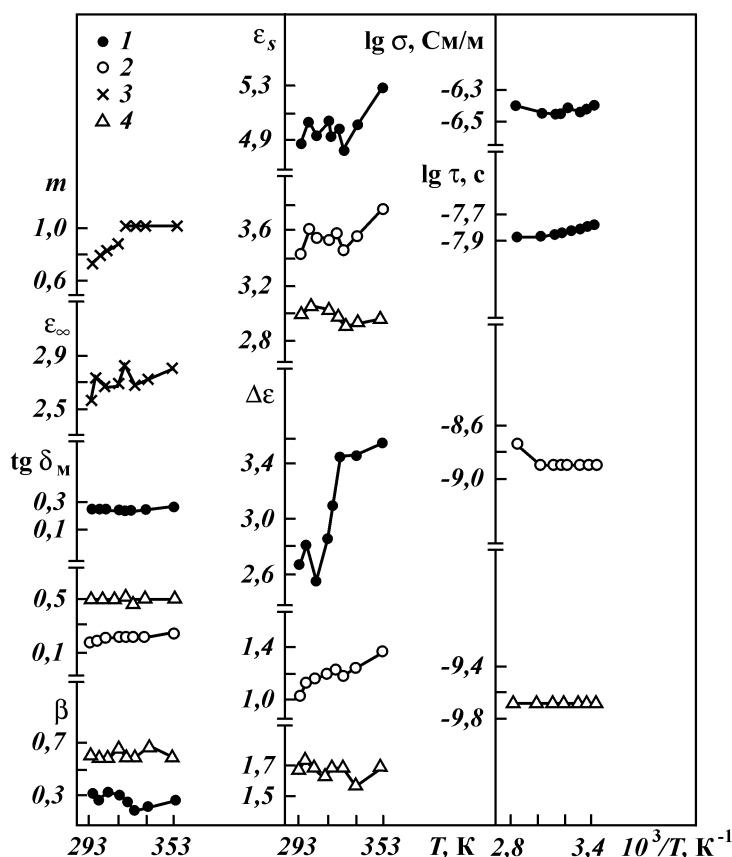


Рис. 6.9. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров для песчаника пласта Д₁ Уразметовской площади, насыщенного моделью арланской нефти:
1, 2, 3, 4 – соответственно вторая, третья, четвертая и последняя релаксации в спектре

агрегативной устойчивости коллоидных частиц нефти, выявленных по диэлектрическим спектрам этого песчаника (см. рис. 6.9). По второй релаксации была идентифицирована фаза коллоидных частиц типа набора гелеобразных и твердокристаллических молекулярных агрегатов, по третьей – мезофаза, по четвертой – фаза частиц типа цилиндрических мицелл неонов и по последней – фаза частиц типа набора сферических мицелл с различной степенью их упорядоченности. Зависимости $\epsilon_s(i)$ и $\Delta\epsilon(i)$, относящиеся ко второй, третьей и по-

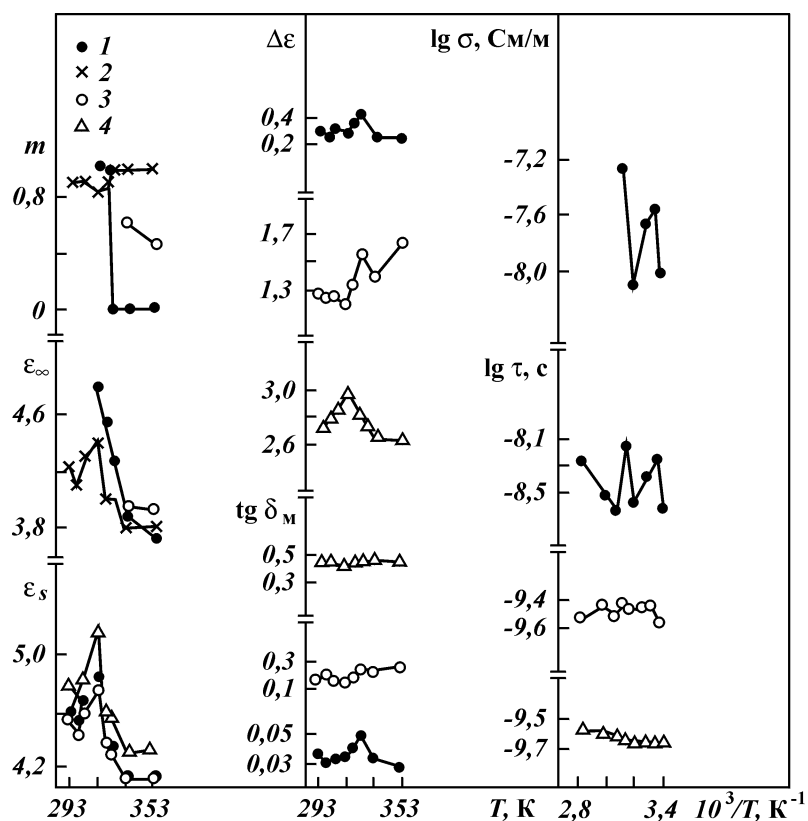


Рис. 6.10. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров для песчаника пласта Д₁ Уразметовской площади, насыщенного моделью уршакской нефти:
1, 2, 3, 4 – соответственно вторая, четвертая, третья и последняя релаксации в спектре

следней релаксациям в спектрах, имеют сходный вид. С ростом температуры от 293 до 297 К протекает дезагрегация коллоидных частиц, определяемых этими релаксациями, в интервале температур 297–318 К слабая агрегация этих частиц, с повышением температуры от 318 до 328 К агрегация частиц резко усиливается и в интервале температур 328–353 К наблюдается дезагрегация данных коллоидных частиц. По величинам $\lg \delta_m$, относящимся к этим релаксациям, отмечается рост числа коллоидных частиц с повышением температуры от 293 до 353 К. Степень агрегативной устойчивости коллоидных частиц, отражаемых второй релаксацией, уменьшается с повышением тем-

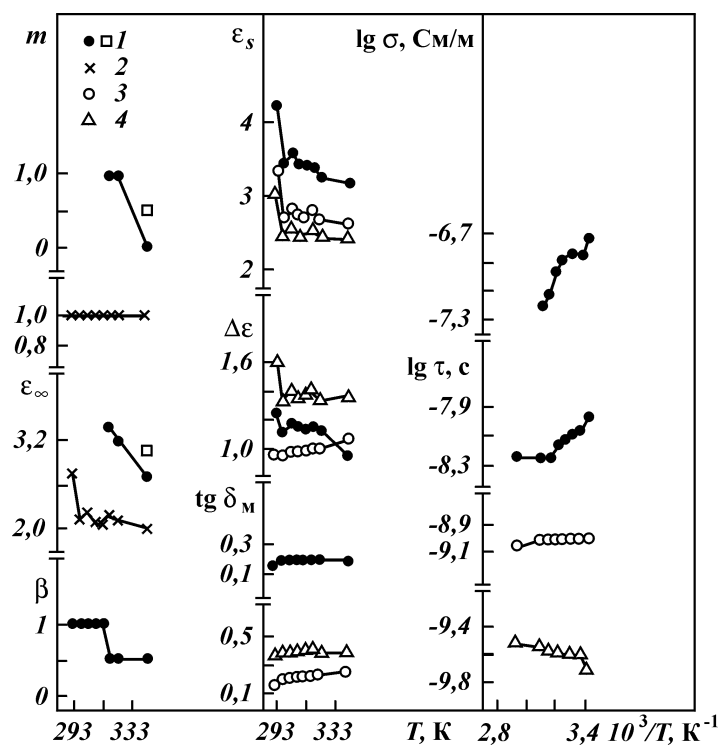


Рис. 6.11. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров для песчаника пласта Д₁ Туймазинского месторождения, насыщенного моделью уршакской нефти:
1, 2, 3, 4 – соответственно вторая, четвертая, третья и последняя релаксации в спектре

пературы от 293 до 333 К. Для третьей релаксации – степень агрегативной устойчивости коллоидных частиц остается постоянной в области температур 293–333 К и повышается с ростом температуры от 333 до 353 К. Степень агрегативной устойчивости коллоидных частиц, определяемых последней релаксацией в спектрах, является постоянной в интервале температур 293–353 К. Параметр асимметрии β , характеризующий вторую и последнюю релаксации в спектрах, изменяется в заметных пределах в областях температур 297, 318 и 333 К. Характеризующие четвертую релаксацию в спектрах параметры ϵ_{∞} и m в интервале температур 293–353 К изменяются по тем же закономерностям, что и параметры соответственно ϵ_s , $\Delta\epsilon$ и $\text{tg } \delta_m$, относящиеся к рассмотренным релаксациям. Фазы коллоидных

частиц нефти, относящиеся к выявленным в спектрах релаксациям, склонны к расслоению на твердую и жидкую фазы в интервале температур 293–297 К, при температурах 297–318 К начинается расслоение на две фазы, в области температур 318–333 К происходит окончательное расслоение на две фазы и при температурах 333–353 К начинается выделение твердой фазы.

Для уразметовского и туймазинского песчаников, насыщенных моделью уршакской нефти, температурные зависимости удельной электропроводности и диэлектрических параметров демонстрируют явления расслоения фаз на твердую и жидкую, протекающие с меньшей интенсивностью, чем в рассмотренном случае, а также склонность к выделению твердой фазы в области температур 333–353 К. Исключением является четвертая релаксация в спектрах туймазинского песчаника, насыщенного моделью уршакской нефти, поскольку она отражает воду, адсорбированную поверхностью песчаника. В данном случае наблюдаются с повышением температуры фазовые переходы высшего порядка, связанные с изменением пространственной структуры этой воды, при сохранении постоянства числа коллоидных частиц в ней ($m(T) = \text{const}$). Для данных простых моделей остаточной нефти в области температур 313–353 К в интервале частот спектра второй релаксации выявлены две релаксации, подчиняющиеся правилу m -й степени. Они обусловлены фазовыми переходами одних видов коллоидных частиц нефти в другие.

6.2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВИДОВ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ПО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СПЕКТРАМ ПЕСЧАНИКОВ, НАСЫЩЕННЫХ ВОДОЙ, ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ НЕОНОЛОВ И СМЕСЬЮ ГЛИЦЕРИН – ВОДА

В диапазоне частот электромагнитных колебаний от $2 \cdot 10$ до $2 \cdot 10^5$ Гц, с учетом аномально высоких значений $\epsilon_s = (8 \pm 27) \cdot 10^3$ и изменяющейся в широких пределах (от значений для диэлектриков до значений для проводников) величины низкочастотной удельной электропроводности $\sigma = 10^{-8} \pm 10^{-4}$ См/м [84], диэлектрическая дисперсия первой релаксации на низких частотах спектров песчаников, насыщенных пресной водой, водными растворами неонолов, определяется в основном паразитным эффектом приэлектродной поляризации, ионным транспортом в порах и шероховатостях песчаников и поляризацией двойного электрического слоя на поверхности горной породы.

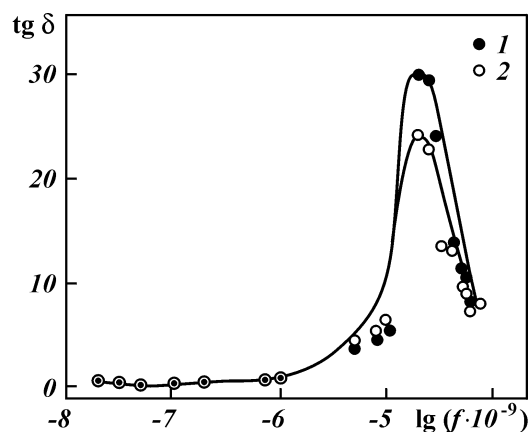


Рис. 6.12. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для песчаников пласта D_1 Уршакского месторождения, насыщенных водой (1) и водным раствором ОП-10 (2), при температуре 303 К

Перечисленные эффекты на низких частотах спектров накладываются на область дисперсии, связанную с тепловой ориентационной или ионной поляризацией коллоидных частиц [78].

Характерные для песчаников, насыщенных водой, водными растворами неололов и смесью глицерин – вода, диэлектриче-

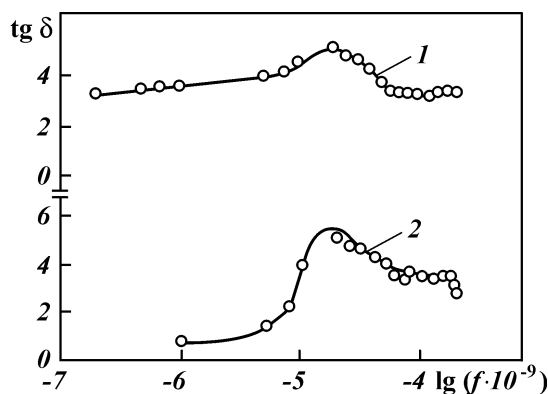


Рис. 6.13. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для песчаников: 1 – песчаник пластов $D_{1,2}$ Сергеевского месторождения, насыщенный смесью глицерин – вода, при температуре 305 К; 2 – песчаник пласта C_{II} Арланского месторождения, насыщенный водой, при температуре 297 К

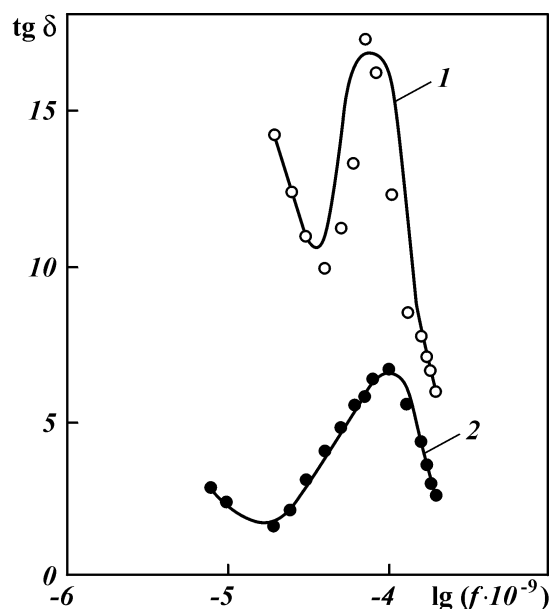


Рис. 6.14. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для песчаников пласта БС₁₀ Мартымяновского-Тетеревского месторождения, насыщенных водой (1) и смесью глицерин – вода (2), при температуре 353 К

ские спектры в звуковом диапазоне частот электромагнитных колебаний представлены на рис. 6.12–6.14.

В высокочастотном интервале спектров исследованных простых моделей остаточной нефти установлена высокоинтенсивная первая релаксация, превосходящая по интенсивности в отдельных случаях аналогичную релаксацию в спектрах неолонов. Интенсивность (величина $\text{tg } \delta_m$) релаксации в значительной мере определяется электропроводностью, а при значениях $\text{tg } \delta \geq 1$ на высоких частотах спектра и влиянием приэлектродной поляризации.

Измеренные в диапазоне радиочастот электромагнитного поля значения низкочастотной удельной электропроводности простых моделей не выходят за пределы $\sigma = 10^{-8} \div 10^{-6}$ См/м, характерные для диэлектриков типа дистиллированной воды [85]. Диэлектрические спектры, характеризующие исследованные системы в диапазоне частот от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц, приведены на рис. 6.15–6.21. В спектрах песчаников, насыщенных водой, водными растворами неолонов и смесью глицерин – вода, выявлены перекрывающиеся релаксации, подчиняющиеся соот-

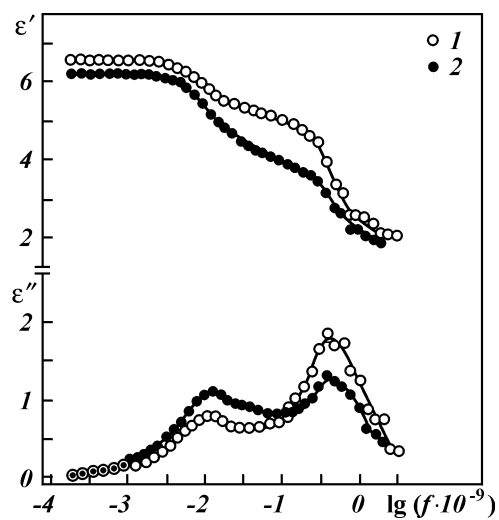


Рис. 6.15. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости при температуре 318 К песчаников пласта Д₁ Уразметовской площади, насыщенных водой (1) и водным раствором ОП-10 (2)

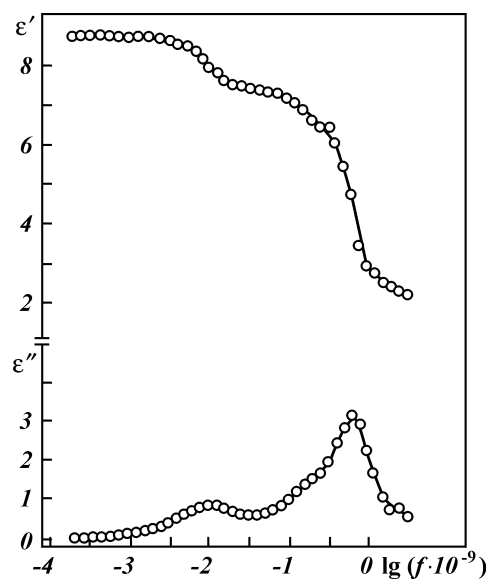


Рис. 6.16. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости при температуре 309 К для песчаника пласта Д₁ Туймазинского месторождения, насыщенного водным раствором АФ₉-12

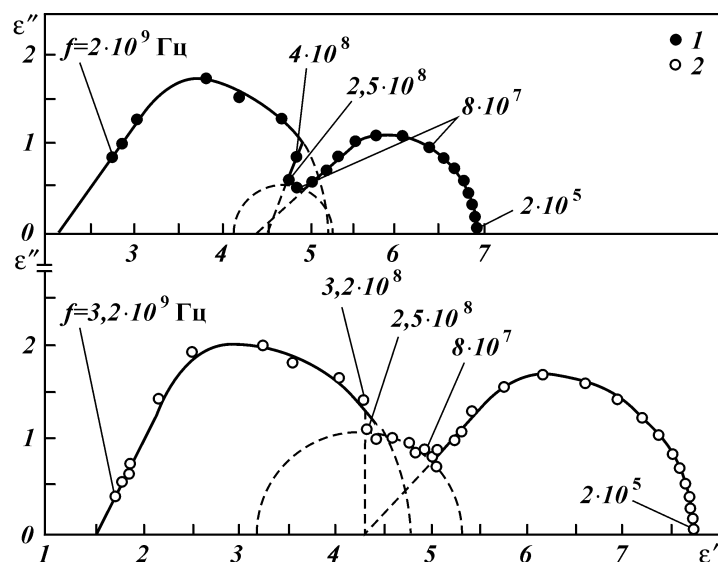


Рис. 6.17. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости при температуре 318 К песчаников пласта Д₁:

1 – песчаник Уразметовской площади, насыщенный водным раствором АФ₉-12; 2 – песчаник Туймазинского месторождения, насыщенный водой; f – значения граничных частот для второй, третьей, четвертой и последней релаксаций в спектре

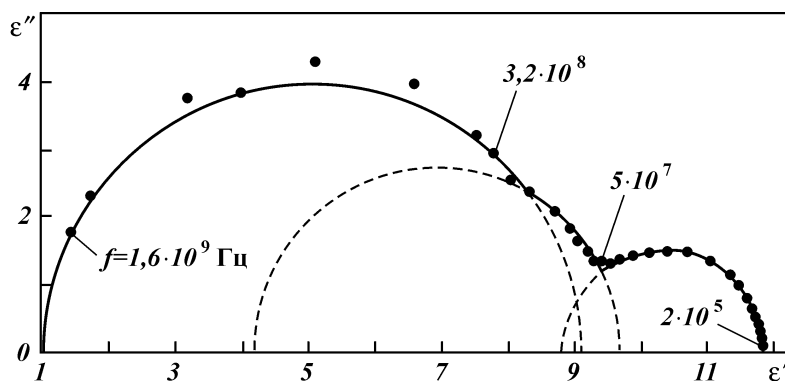


Рис. 6.18. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости при температуре 297 К песчаника пласта С_{II} Арланского месторождения, насыщенного водой: $f = 2 \cdot 10^5$; $5 \cdot 10^7$; $3,2 \cdot 10^8$ и $1,6 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей и последней релаксаций в спектре

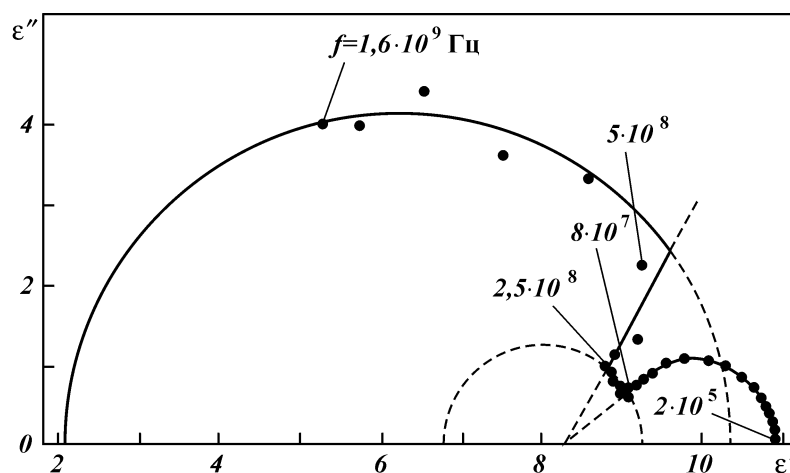


Рис. 6.19. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости при температуре 353 К песчаника пласта БС₁₀ Мартемьяновского-Тетеревского месторождения, насыщенного смесью глицерин – вода:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $5 \cdot 10^7$; $3,2 \cdot 10^8$ и $1,6 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой и последней релаксаций в спектре

ношениям Дебая (3.2), Коула – Дэвидсона (3.1) и правилу m-й степени (1.5).

В табл. 6.3 и 6.4 показаны времена релаксации τ_n и величины $\text{tg } \delta_{\text{m}}$, относящиеся к релаксациям, выявленным в диэлек-

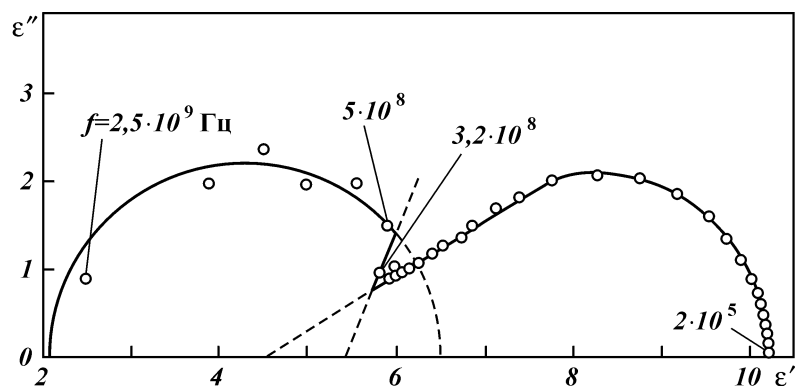


Рис. 6.20. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости при температуре 353 К песчаника пласта БС₁₀ Мартемьяновского-Тетеревского месторождения, насыщенного водой:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $3,2 \cdot 10^7$; $5 \cdot 10^8$ и $2,5 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей и последней релаксаций в спектре

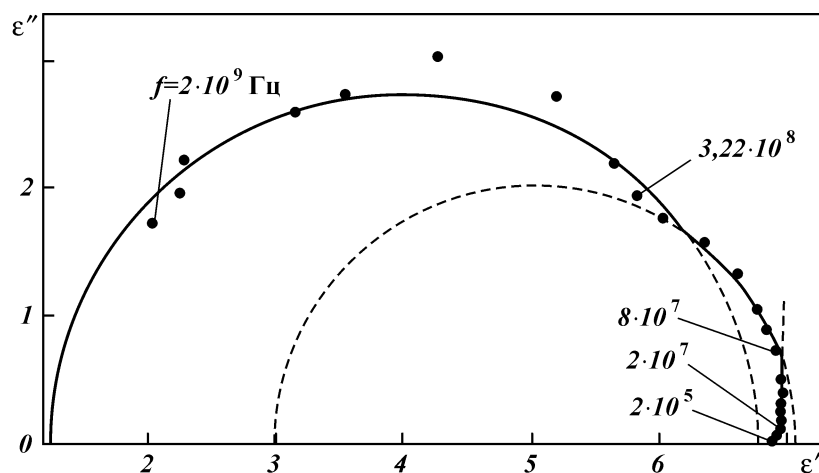


Рис. 6.21. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости при температуре 305 К песчаника пластов Д_{1,2} Сергеевского месторождения, насыщенного смесью глицерин – вода:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $2 \cdot 10^7$; $8 \cdot 10^7$; $3,2 \cdot 10^8$ и $2 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой и последней релаксаций в спектре

трических спектрах изученных простых моделей. Спектры этих моделей измерены при пластовых температурах песчаников, являющихся их составными частями. Для сравнения в таблицах приведены значения τ_n и $\text{tg } \delta_{\text{мп}}$, определенные при температуре 297 К, и относящиеся к моделям на основе мартемьяновского – тетеревского песчаника.

В спектрах большинства изученных систем в диапазоне частот от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц выявлено четыре – пять перекрывающихся релаксаций. Первая релаксация по отношению к аналогичной в спектрах песчаников, насыщенных нефтями и моделями нефтей (за исключением туймазинского песчаника, насыщенного моделью уршакской нефти), значительно сдвинута в спектре в сторону низких частот (см. значения τ_1 в табл. 6.1). Она отражает фазу коллоидных частиц типа НКМА граничного слоя воды в песчаниках. Вторая релаксация определяется фазой коллоидных частиц остаточной нефти типа твердокристаллических (описывается формулой Дебая), или набора твердокристаллических и гелеобразных частиц (подчиняется соотношению Коула – Дэвидсона), непосредственно контактирующей с поверхностью порового пространства песчаника ($\tau_2 = 3,84 \div 14,35$ нс). Третья релаксация обусловлена фазой коллоидных частиц типа молекулярных агрегатов граничного с по-

§ 6.3

Величины τ_0 , характеризующие простые модели остаточной нефти

Номер модели*	Температура, К	Время релаксации τ_n , нс				
		τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_m
1	297	9177,8	9,260	0,462	—	0,2160
2	297	7287,6	3,840	—	0,4412	0,2346
3	353	7961,7	9,342	—	—	0,1521
	297	7077,1	10,079	—	—	0,1462
4	353	3184,7	10,046	0,2365	—	0,1317
	297	3484,3	9,305	0,1983	—	0,1666
5	305	7077,1	9,410	0,3965	—	0,2052
6	305	7961,7	—	—	0,3139	0,2109
7	309	4550,0	14,35	0,538	—	0,2190
8	309	4550,0	14,10	0,406	—	0,2090
9	318	7900,0	—	—	—	—
10	318	6300,0	—	—	—	—
11	318	7900,0	—	—	—	—
12	318	6300,0	12,65	0,7132	—	0,2523
13	318	—	12,60	—	0,6340	0,1775
14	318	—	12,65	5,036	0,6518	0,2523

*1 –арланский песчаник + вода; 2 –арланский песчаник + глицерин – вода; 3 – мартемьяновский-тетеревский песчаник + вода; 4 – мартемьяновский-тетеревский песчаник + глицерин – вода; 5 – сергеевский песчаник + вода; 6 – сергеевский песчаник + глицерин – вода; 7 – туймазинский песчаник + вода; 8 – туймазинский песчаник + раствор АФ₉-12; 9 – уршакский песчаник + вода; 10 – уршакский песчаник + раствор АФ₉-12; 11 – уршакский песчаник + раствор ОП-10; 12 – уразметовский песчаник + вода; 13 – уразметовский песчаник + раствор АФ₉-12; 14 – уразметовский песчаник + раствор ОП-10.

верхностью остаточной нефти слоя воды, имеющего структуру подобную льду [126], и мезофазой остаточной нефти ($\tau_3 = 0,538 \pm 2,811$ нс), или фазой частиц этой нефти промежуточных по их виду между жидкокристаллическими и мицеллообразными типа сферических мицелл неонолов ($\tau_3 = 0,1983 \pm 0,462$ нс). В спектрах некоторых систем установлена в интервале частот от $2 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^8$ Гц четвертая релаксация, подчиняющаяся правилу m-й степени. Она отражает воду, адсорбированную на различных минералах поверхности песчаника. Последняя в спектрах релаксация определяется также и коллоидными частицами воды согласно результатам расшифровки диэлектрических спектров воды, взаимодействующей с поверхностью пористых сред [25, 26]. Эта релаксация обусловлена фрагментами мономолекулярной пленки воды на поверхности песчаника, имеющей твердopodobную структуру, а также фазой коллоидных частиц остаточной нефти типа сферических мицелл неонолов или набора подобных частиц (релаксация выражается через уравнение Коула – Дэвид-

Рис. 6.4

Величины $\text{tg } \delta_{\text{мн}}$, характеризующие простые модели остаточной нефти

Номер модели*	Температура, К	Величина $\text{tg } \delta_{\text{мн}}$				
		$\text{tg } \delta_{\text{м1}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м2}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м3}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м4}}$	$\text{tg } \delta_{\text{мн}}$
1	297	5,60	0,148	0,403	—	1,059
2	297	10,92	0,034	—	0,491	1,250
3	353	13,50	0,259	0,088	—	0,457
4	297	16,90	0,106	—	—	0,389
	353	6,80	0,112	0,215	—	0,668
	297	9,30	0,0273	0,330	—	0,725
5	305	1,74	0,0758	0,343	—	0,747
6	305	5,19	—	—	0,441	0,713
7	309	17,80	0,17	0,300	—	0,850
8	309	13,00	0,12	0,320	—	0,880
9	318	33,00	—	—	—	—
10	318	52,00	—	—	—	—
11	318	30,00	—	—	—	—
12	318	24,50	0,22	0,26	—	0,540
13	318	—	0,20	—	0,12	0,530
14	318	—	0,14	0,12	0,25	0,670

*1 –арланский песчаник + вода; 2 – арланский песчаник + глицерин – вода; 3 – мартемьяновский-тетеревский песчаник + вода; 4 – мартемьяновский-тетеревский песчаник + глицерин – вода; 5 – сергеевский песчаник + вода; 6 – сергеевский песчаник + глицерин – вода; 7 – туймазинский песчаник + вода; 8 – туймазинский песчаник + раствор АФ₉₋₁₂; 9 – уршакский песчаник + вода; 10 – уршакский песчаник + раствор АФ₉₋₁₂; 11 – уршакский песчаник + раствор ОП-10; 12 – уразметовский песчаник + вода; 13 – уразметовский песчаник + раствор АФ₉₋₁₂; 14 – уразметовский песчаник + раствор ОП-10.

сона) с различной степенью их упорядоченности ($\tau_{\text{м}} = 0,1317 \div 0,2523$ нс).

В интервалах частот второй и третьей релаксаций спектра сергеевского песчаника, насыщенного смесью глицерин – вода, выявлены две релаксации, подчиняющиеся правилу m -й степени (см. рис. 6.21). Ими определяются фазы коллоидных частиц остаточной нефти типа пластинчатых и палочкообразных мицелл неонолов (см. табл. 3.1).

В спектре уразметовского песчаника, насыщенного водным раствором ОП-10, обнаружено шесть релаксаций (см. рис. 6.15 и табл. 6.3). Из них вторая и третья релаксации отражают две фазы твердокристаллических частиц остаточной нефти ($\tau_2 = 12,65$ и $\tau_3 = 5,036$ нс).

Вторая и третья релаксации в спектрах изученных систем сравнимы по интенсивности, а последняя более интенсивная, чем соответствующие релаксации в спектрах песчаников, насыщенных извлекаемыми нефтями и моделями нефтей (см. табл. 6.2 и 6.4).

6.2.1. Агрегативная устойчивость коллоидных частиц связанной воды типа НКМА

Измеренные в диапазоне частот электромагнитных колебаний от $2 \cdot 10$ до $2 \cdot 10^5$ Гц температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров для песчаников, насыщенных водой и водными растворами неонолов, изображены на рис. 6.22 и 6.23.

В области пластовых температур однотипных песчаников замена насыщающей их воды на водные растворы неонолов ОП-10 и АФ₉-12 приводит к существенному снижению anomalно высоких значений ϵ_s только в случае уршакского песчаника, насыщенного раствором АФ₉-12, в результате экранирования двойного электрического слоя на поверхности этого песчаника, вследствие адсорбции на ней неонола АФ₉-12. Адсорбция неонолов определяется типом песчаников и маркой реагентов.

Зависимости $\sigma(T)$, $\epsilon_s(T)$, $\lg \delta_m(f)$ для изученных систем имеют перегибы и экстремумы в областях пластовых температур песчаников. Зависимости $\lg \tau - 1/f$ для этих систем характеризуются неаррениуссовским видом. Поскольку величины $\epsilon_s(T)$, $\epsilon_s(T)$ характеризуются anomalно высокими значениями, то проведен только анализ агрегативной устойчивости коллоидных частиц связанной воды типа НКМА.

Значения τ показывают, что в области пластовых температур песчаников неонолы слабо влияют на агрегативную устойчивость коллоидных частиц типа НКМА граничного слоя воды, за исключением случая – уршакский песчаник, насыщенный раствором АФ₉-12. В результате адсорбции АФ₉-12 агрегативная устойчивость частиц типа НКМА заметно снизилась (см. значения τ_1 в табл. 6.3).

На примере туймазинского песчаника, насыщенного водными растворами АФ₉-12, видно, что степень агрегативной устойчивости НКМА скачкообразно изменяется в областях температур 298, 309 и 323 К, что сопровождается скачкообразными изменениями при этих температурах удельной электропроводности и числа данных частиц (оценивается по изменениям $\lg \delta_m$). С повышением температуры от 333 до 344 К степень агрегативной устойчивости НКМА резко увеличилась, а число частиц типа НКМА заметно уменьшилось. Это сопряжено с полным расслоением фазы НКМА на две фазы при температурах выше 333 К и высаживанием неонола АФ₉-12 в поровом пространстве туймазинского песчаника. Для остальных иссле-

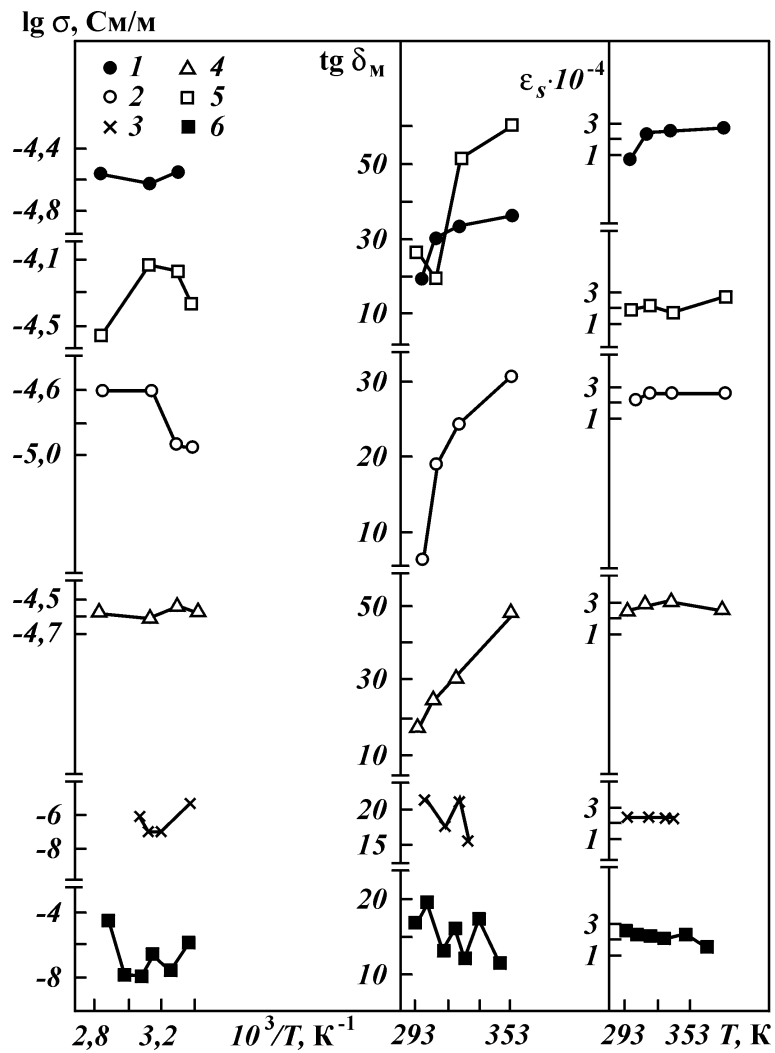
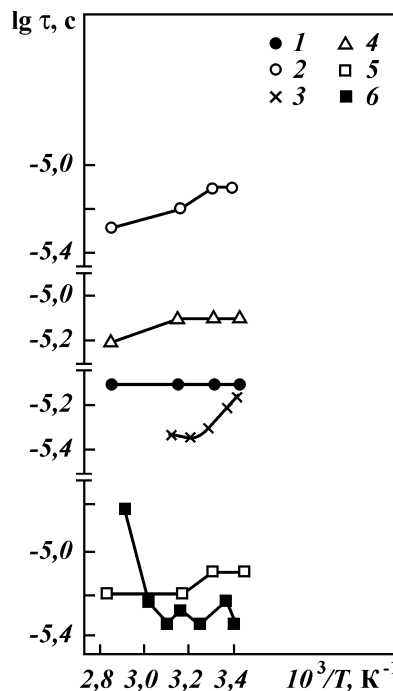


Рис. 6.22. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров для песчаников пласта D_1 , насыщенных водой и водными растворами неонолов: 1, 2, 3 – насыщенные водой песчанники соответственно Уршакского месторождения, Уразметовской площади и Туймазинского месторождения; 4, 5 – песчанники Уршакского месторождения, насыщенные соответственно растворами ОП-10 и АФ₉-12; 6 – песчанник Туймазинского месторождения, насыщенный раствором АФ₉-12

Рис. 6.23. Температурные зависимости времени релаксации τ для песчаников пласта Д₁, насыщенных водой и водными растворами неонолов:
 1, 2, 3 – насыщенные водой песчанники соответственно Уршакского месторождения, Уразметовской площади и Туймазинского месторождения; 4, 5 – песчанники Уршакского месторождения, насыщенные соответственно растворами ОП-10 и АФ₉-12; 6 – песчанник Туймазинского месторождения, насыщенный раствором АФ₉-12



дованных систем также наблюдаются явления расслоения фазы НКМА, но с меньшей интенсивностью, чем в рассмотренном случае.

6.2.2. Оценка термодинамической и агрегативной устойчивости коллоидных частиц связанной воды и остаточной нефти по данным диэлектрической спектроскопии в диапазоне радиочастот

Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров, характеризующие выявленные релаксации в спектрах ϵ'' песчанников, насыщенных водой и водными растворами неонолов ОП-10 и АФ₉-12, в диапазоне частот от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц, изображены на рис. 6.24–6.28 [85]. За исключением уразметовского песчанника, насыщенного водой и раствором ОП-10 (см. рис. 6.26 и 6.28), в спектрах остальных исследованных систем установлена четвертая релаксация, отражающая воду, адсорбированную на различных минералах поверхности коллектора. Аналитически она выражается пра-

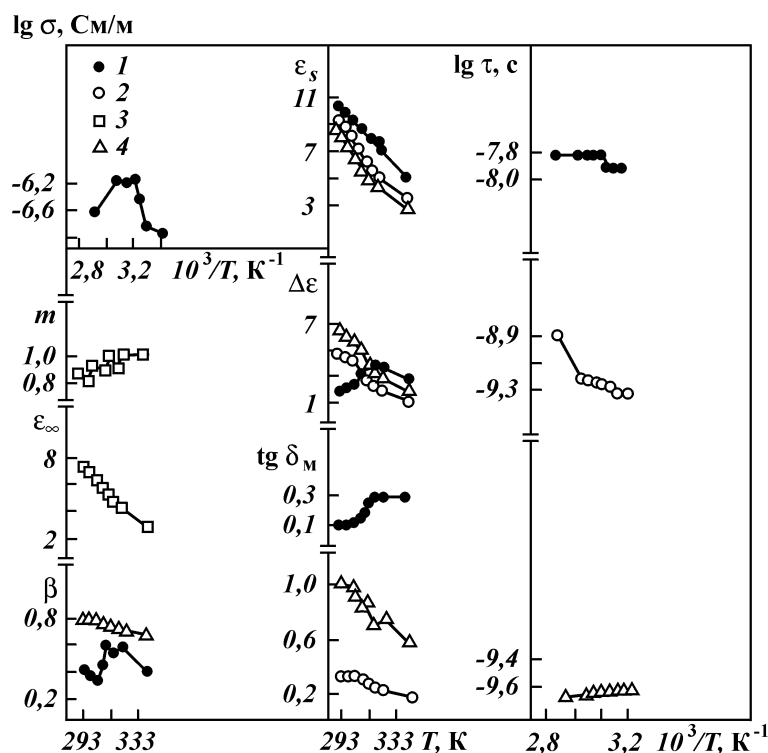


Рис. 6.24. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров для песчаника пласта Д₁ Туймазинского месторождения, насыщенного водой:
1, 2, 3, 4 – соответственно вторая, третья, четвертая и последняя релаксации в спектре

вилом m -й степени. В спектрах всех исследованных систем вторая и последняя релаксации подчиняются соотношению Коула – Дэвидсона. Зависимости ϵ_s и $\Delta\epsilon(i)$ для второй релаксации, отражающей фазу твердокристаллических и гелеобразных коллоидных частиц остаточной нефти (ТКГ) в данных системах, имеют противоположно направленный ход, что свидетельствует о явлениях расслоения фазы ТКГ в области температур 293–353 К. Остальные релаксации в спектрах изученных систем характеризовались одинаковым направлением хода зависимостей $\epsilon_s(i)$ и $\Delta\epsilon(i)$. Исключение составляет уразметовский песчаник, насыщенный раствором АФ₉-12, – все релаксации характеризуются противоположным по направлению ходом зависимостей $\epsilon_s(i)$ и $\Delta\epsilon(i)$. Зависимости $\tau(i)$ для про-

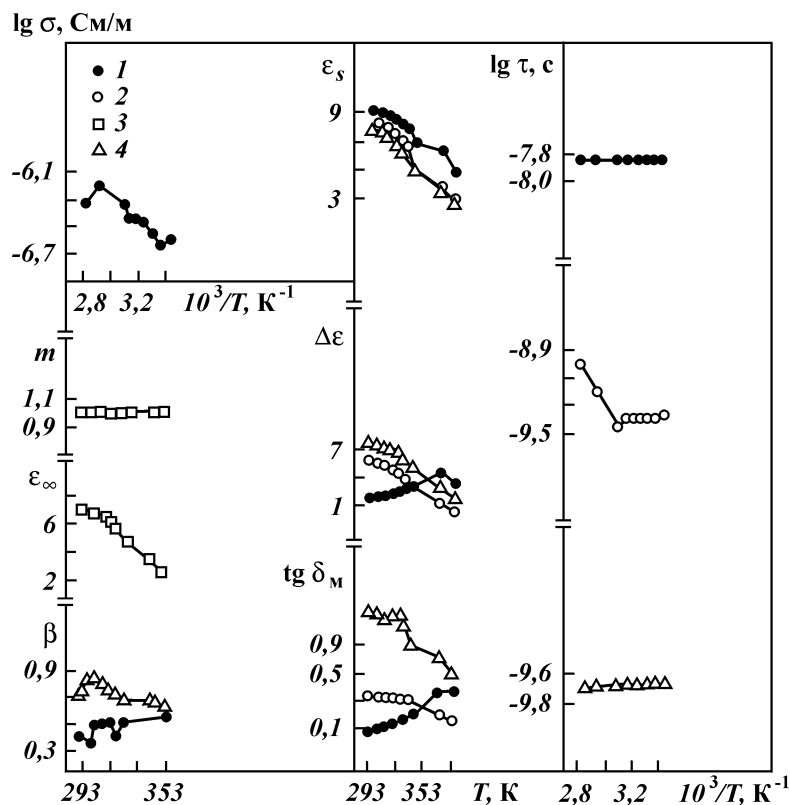


Рис. 6.25. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров для песчаника пласта Д₁ Туймазинского месторождения, насыщенного водным раствором АФ₉-12: 1, 2, 3, 4 – соответственно вторая, третья, четвертая и последняя релаксации в спектре

стых моделей остаточной нефти имеют неаррениуссовский вид. Последние релаксации в их спектрах характеризуются независимостью времен релаксации τ от температуры (или чрезвычайно слабой зависимостью) в температурном интервале от 293 до 353 К. Агрегативная устойчивость коллоидных частиц нефти и воды, определяемых этой релаксацией, не изменяется в данной области температур.

Наиболее общей закономерностью зависимостей $\sigma(i)$, $\epsilon_s(i)$, $\Delta\epsilon(i)$, $\tau(i)$, $\text{tg } \delta_m(i)$, $\beta(i)$, $\epsilon_\infty(i)$ и $m(T)$ для изученных систем является наличие перегибов или экстремумов в областях температур 298, пластовых (309 и 318 К) и 333 К. При

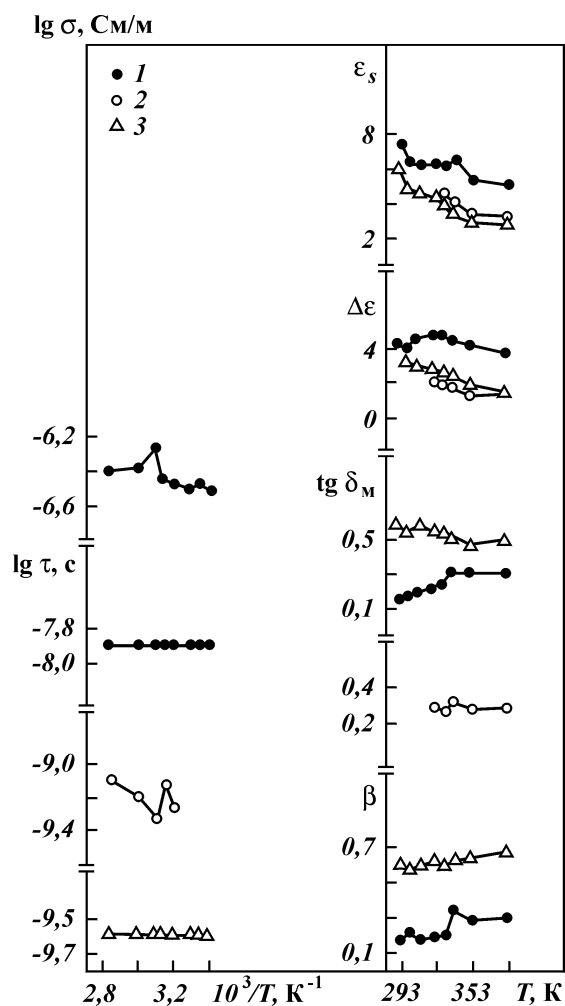


Рис. 6.26. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров для песчаника пласта Д₁ Уразметовской площади, насыщенного водой:

1, 2, 3 – соответственно вторая, третья и последняя релаксации в спектре

этих температурах происходят сравнительно резкие изменения агрегации, степени агрегативной устойчивости и числа коллоидных частиц нефти и воды, определяемых изучаемыми релаксациями. Для разных систем эти изменения различные. С повышением температуры от 293 до 298 К наблюдается

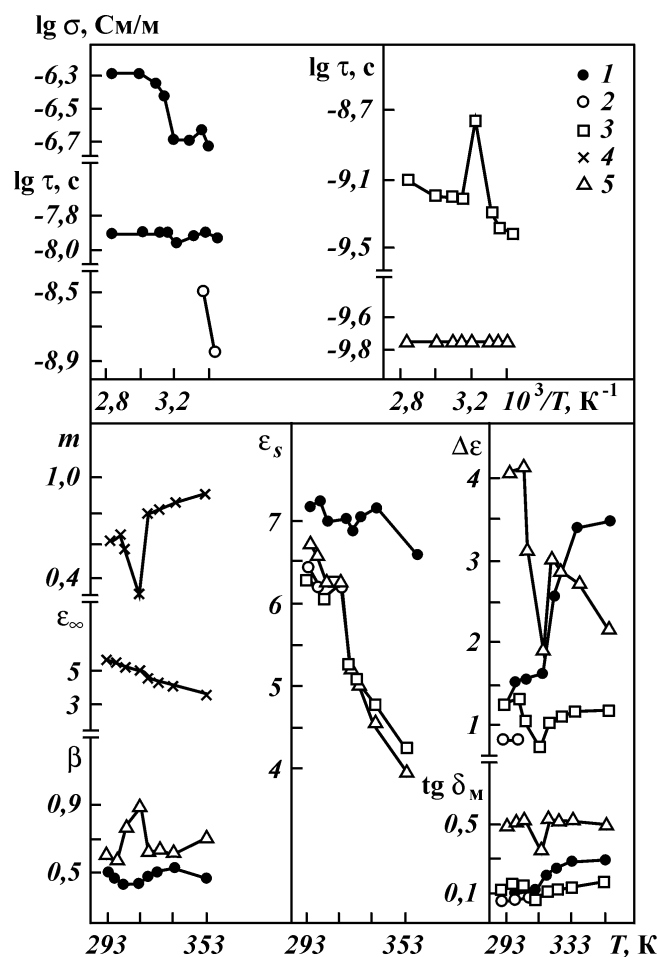


Рис. 6.27. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров для песчаника пласта Д₁ Уразметовской площади, насыщенного водным раствором АФ₉-12: 1, 2, 3, 4, 5 – соответственно вторая, третья, четвертая, пятая и последняя релаксации в спектре

склонность к расслоению фаз коллоидных частиц, отражаемых исследуемыми релаксациями, в интервале температур от 298 К до пластовой температуры начинается расслоение фаз частиц на две фазы, с ростом температуры от пластовой до 333 К происходит полное расслоение на две фазы, в интервале температур от 333 до 353 К наблюдается склонность к выделению

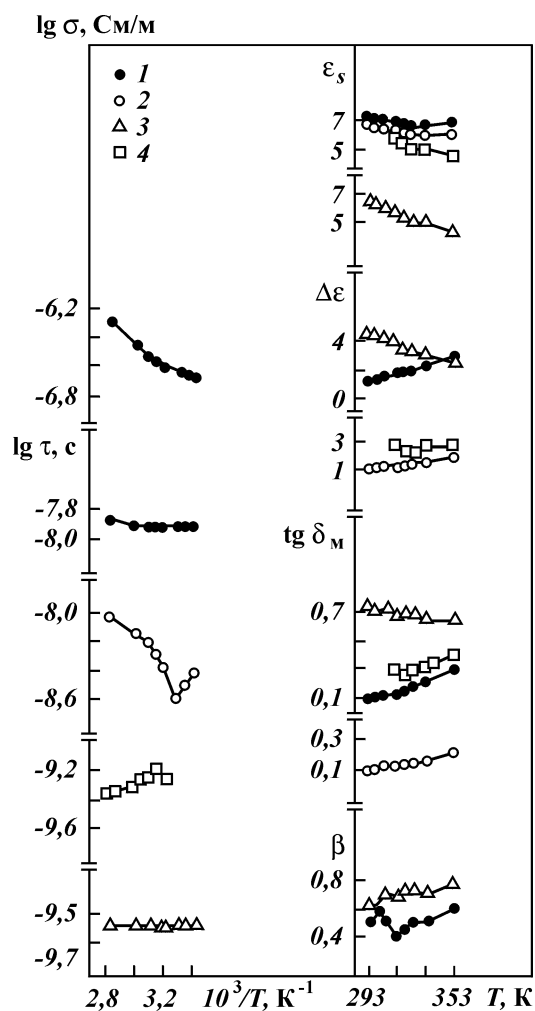


Рис. 6.28. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров для песчаника пласта D_1 Уразметовской площади, насыщенного водным раствором ОП-10:
1, 2, 3, 4 – соответственно вторая, третья, четвертая и последняя релаксации в спектре

твердой фазы. Расслоение фаз, представленных коллоидными частицами остаточной нефти, приводит к появлению твердой и жидкой фаз. При повышении температуры от 293 до 353 К в граничном с поверхностью остаточной нефти слое воды, ад-

сорбированной на поверхности песчаника воде и фрагментах мономолекулярного слоя воды на этой поверхности происходят фазовые переходы высшего порядка, определяемые изменением пространственной структуры перечисленных категорий связанной воды в начале перехода связанная вода – свободная вода [78]. Влияние неонолов на изменение термодинамической и агрегативной устойчивости исследованных коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды простых моделей остаточной нефти является неочевидным. Только в случае уразметовского песчаника, насыщенного водным раствором АФ₉-12, достаточно уверенно просматривается адсорбция этого неонола на поверхности данного песчаника (вторая релаксация в области пластовой температуры, равной 318 К, характеризуется агрегацией – дезагрегацией, скачком степени агрегативной устойчивости и резким ростом числа частиц типа ТКГ при температурах выше 318 К) и высаживание неонола в поровом пространстве уразметовского песчаника (четвертая релаксация при температуре 318 К характеризуется слабой дезагрегацией – агрегацией, скачком степени агрегативной устойчивости коллоидных частиц, определяемых этой релаксацией, и скачком числа данных частиц) (см. рис. 6.27).

ÉÎ‡, ‡ 7

êÖâì áúíÄí Õ àëëãÖÑéÇÄçàâ àÖíéÑéá
ÑàùãÖäíêàóÖëäéâ èèÖäíêéëäéèàà
àéÑÖãÖâ èêéÑì äíàÇçéÉé èãÄëíÄ
ë àëäì ëëíÇÖççéâ à ÖëíÖëíÇÖççéâ
ÇéÑé- à çÖî íÖçÄëõô Öççéëíúú
èéëãÖ ÇõíÖëçÖçàü àá çàì çÖî íà
êÄãàóçõâà ÄÖÇíÄâà¹

Полученная информация о видах коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды, их термодинамической и агрегативной устойчивости в простейших и простых моделях остаточной нефти позволяет перейти к целенаправленному исследованию диэлектрических спектров сложных моделей остаточной нефти в диапазоне частот электромагнитного поля от $2 \cdot 10$ до $3 \cdot 10^9$ Гц. Такими моделями остаточной нефти являются образцы осадочных горных пород с искусственно созданной по ОСТ 39-195-86 или естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из них нефти водой, реагентами и растворами разнообразных реагентов или их композиций.

Основным целевым направлением исследований является создание массива данных по диэлектрическим параметрам спектров моделей остаточной нефти, соответствующих различным геолого-физическим условиям залегания нефтеносных коллекторов, и обоснование некоторых из диэлектрических параметров для использования при разработке методик оценки нефтевытесняющей способности реагентов, изменения физико-механических свойств остаточной нефти и связанной воды после воздействия на модель пласта реагентом, идентификации видов физико-химических процессов (далее ФХ-процессы) и фазовых переходов, сопутствующих вытеснению нефти с применением реагентов.

¹ Глава составлена совместно с канд. техн. наук К.С. Фазлутдиновым и А.С. Мухутдиновой.

К значимым направлениям исследований относится и установление степени подобия (хотя бы на качественном уровне) агрегативной и термодинамической устойчивости коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды после вытеснения нефти из моделей пласта с искусственной и естественной водо- и нефтенасыщенностью одноименными агентами в сходных геолого-физических условиях продуктивных коллекторов [75, 78, 86–89].

7.1. ϵ'' и $\tan \delta$ для моделей остаточной нефти

Измеренные в звуковом диапазоне частот электромагнитных колебаний значения низкочастотной удельной электропроводности для моделей остаточной нефти удовлетворяют неравенству $10^{-6} < \sigma < 10^{-4}$ См/м, а параметр $\epsilon_s = (5,4 \div 13,4) \cdot 10^3$. Определенные величины заметно ниже аналогичных для водонасыщенных песчаников. Снижение значений ϵ_s обусловлено частичным экранированием двойного электрического слоя на поверхности песчаника остаточной нефтью. Диэлектрическая дисперсия первой релаксации на низких частотах спектров исследованных систем в основном определяется приэлектродной поляризацией и электропроводностью. Спектры ϵ'' в диапазоне частот от $2 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$ Гц изученных моделей остаточной нефти имеют сходный вид с представленным на рис. 7.1 спектром модели пласта после вытеснения из нее нефти водным раствором неонола АФ₉-12. Заметное влияние электропроводности и приэлектродной поляризации отмечается и на высоких частотах спектров этих систем, поскольку на них велики значения диэлектрических потерь ϵ'' . Поэтому в диапазоне частот от $2 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$ Гц диэлектрические спектры моделей остаточной нефти приводятся в координатах $\tan \delta - \lg f$ [86].

Значения низкочастотной удельной электропроводности, определенные для изученных систем в диапазоне радиочастот от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц, характерны для диэлектриков ($\sigma = 10^{-8} \div 10^{-6}$ См/м) [87].

Типичные для исследованных моделей остаточной нефти диэлектрические спектры, измеренные при пластовых температурах в диапазоне частот от $2 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^9$ Гц, изображены на рис. 7.2–7.14.

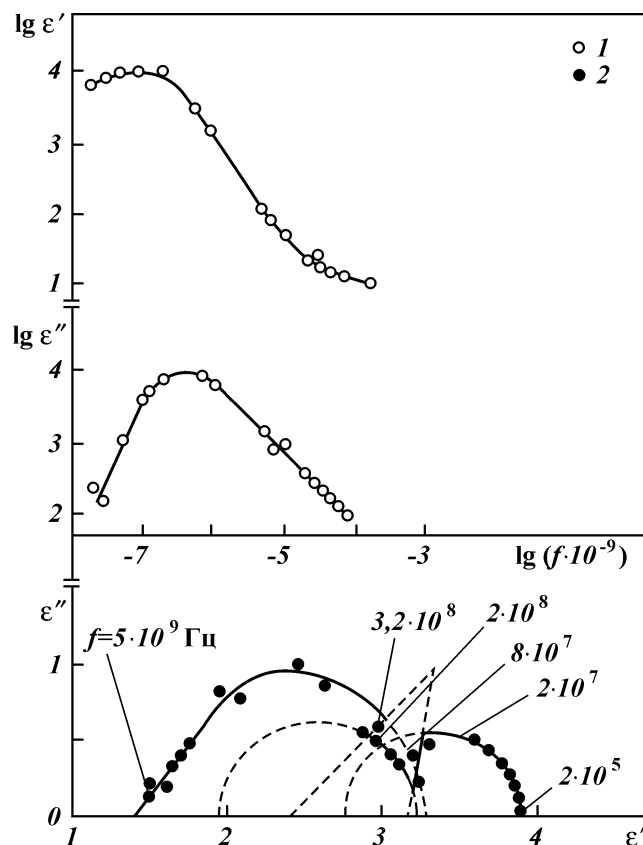


Рис. 7.1. Диэлектрические спектры модели пласта Д₁ Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти водным раствором неонла АФ₉-12 при температуре 303 К (1) и водой при температуре 343 К (2): $f = 2 \cdot 10^5$; $2 \cdot 10^7$; $8 \cdot 10^7$; $2 \cdot 10^8$; $3,2 \cdot 10^8$ и $5 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой, пятой и последней релаксаций в спектре

В данном диапазоне частот в спектрах изученных систем выявлено от трех до шести перекрывающихся релаксаций. Первая релаксация в спектрах относится к высокоинтенсивным. Характеризующие ее величины $\text{tg } \delta_m$ в значительной мере определяются электропроводностью данных систем и влиянием приэлектродной поляризации. Установленные в диапазоне радиочастот релаксации подчиняются соотношениям Дебая (3.2), Коула – Дэвидсона (3.1) и правилу m -й степени (1.5).

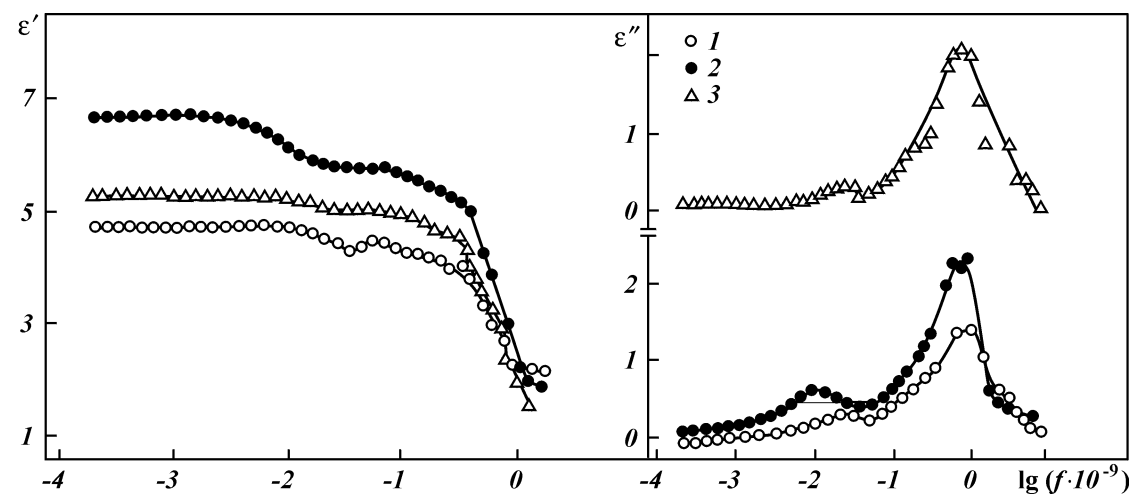


Рис. 7.2. Диэлектрические спектры моделей пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из них нефти различными агентами при температуре 318 К и водой при температуре 343 К:
 1 – бензин С2-80/120; 2 – вода; 3 – водный раствор неонола ОП-10

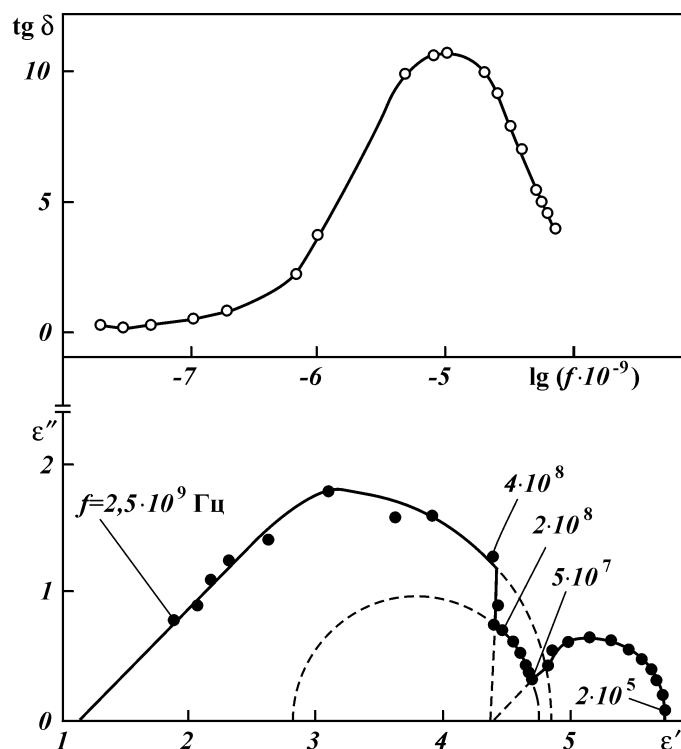


Рис. 7.3. Диэлектрические спектры модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти водным раствором неонла АФ₈-12 при температуре 318 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $5 \cdot 10^7$; $2 \cdot 10^8$; $4 \cdot 10^8$ и $2,5 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой и последней релаксаций в спектре

В табл. 7.1–7.4 приведены времена релаксации τ_n и величины $\text{tg } \delta_{mn}$, относящиеся к релаксациям, установленным в измерениях при пластовых температурах диэлектрических спектров песчаников после вытеснения из них нефти водой и эталонными вытесняющими агентами.

Измеренные в пластовых условиях указанные диэлектрические параметры для моделей пластов после вытеснения из них нефти водой и водными растворами реагентов ФХ-методов представлены в табл. 7.5–7.8.

В табл. 7.9 и 7.10 показаны времена релаксации τ_n и величины $\text{tg } \delta_{mn}$, характеризующие релаксации, выявленные в измерениях при пластовых температурах спектров песчаников после вытеснения из них нефти растворами реагентов,

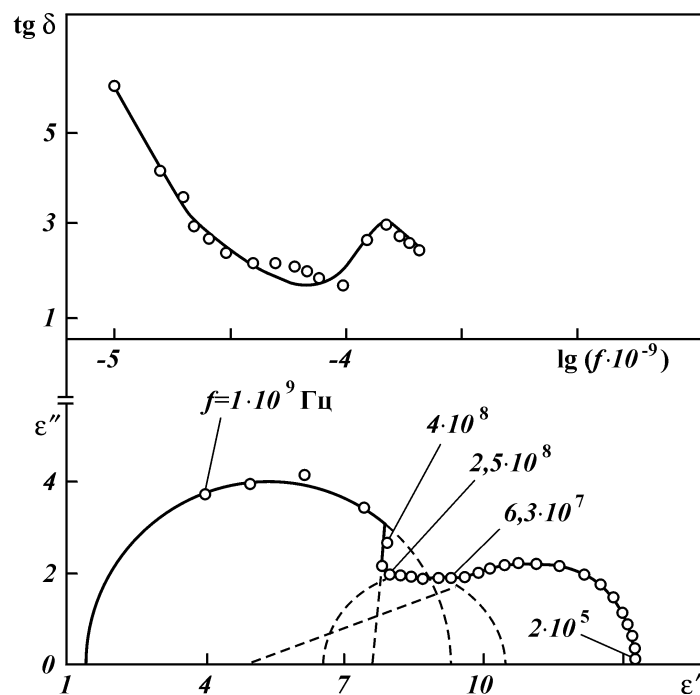


Рис. 7.4. Диэлектрические спектры модели пласта БС₁₀ Федоровского месторождения после вытеснения из нее нефти водным раствором композиции ПАВ при температуре 340 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $6,3 \cdot 10^7$; $2,5 \cdot 10^8$; $4 \cdot 10^8$ и $1 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой и последней релаксаций в спектре

Таблица 7.1

Величины τ_n , характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти водой

Модель пласта	Температура, К	Время релаксации τ_n , нс				
		τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_m
Д ₁ Уршакского месторождения (порода ТМ)	318	15920,0	5,033	0,484	–	0,2523
БС ₁₀ Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефте-насыщенностью	336	5308,0	10,3	3,216	–	0,110
С _{II} Арланского месторождения (порода ТМ)	297	15923,0	9,633	0,7765	–	0,1801
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	340	1592,3	9,5415	3,1	1,3491	0,2233

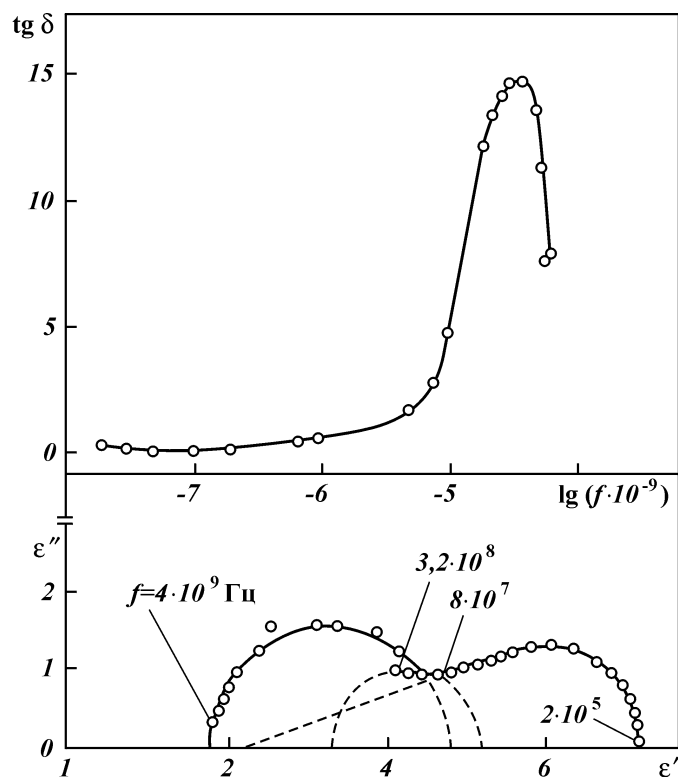


Рис. 7.5. Диэлектрические спектры модели пласта Д₁ Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти моделью уршакской нефти при температуре 318 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $8 \cdot 10^7$; $3,2 \cdot 10^8$ и $4 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей и последней релаксаций в спектре

изменяющих подвижность остаточной нефти и связанной воды.

Для сравнения в табл. 7.11 сведены данные по параметрам τ_n , измеренным при температуре более низкой, чем пластовые температуры горных пород, на которых был смоделирован процесс вытеснения нефти водой и растворами реагентов, изменяющих подвижность пластовых флюидов.

В табл. 7.12–7.15 размещены данные по величинам τ_n и $\text{tg } \delta_{mn}$, относящиеся к моделям пластов при пластовых температурах после вытеснения из них нефти как реагентами и растворами реагентов, вызывающих разнообразные ФХ-про-

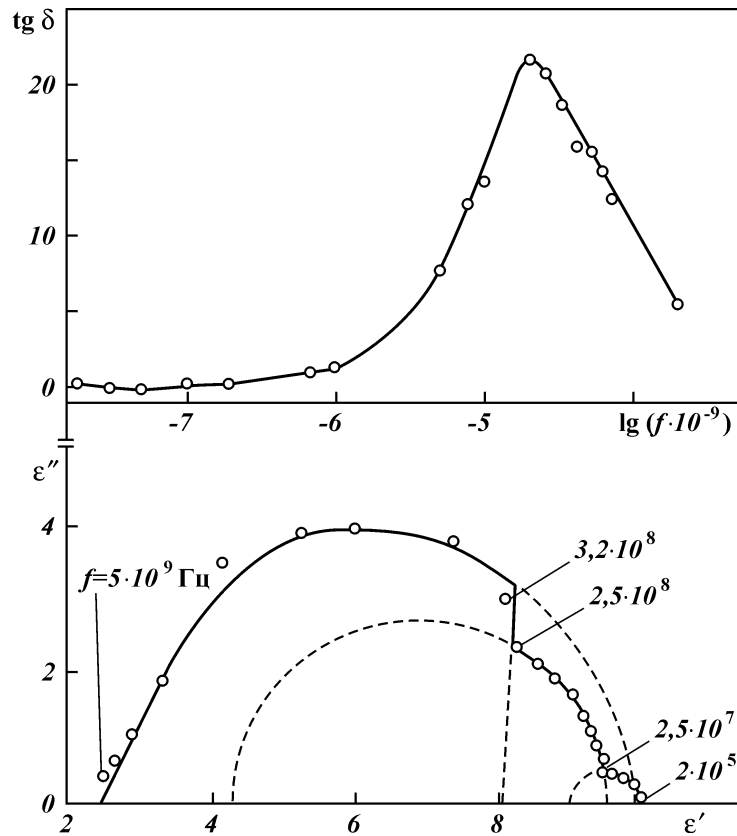


Рис. 7.6. Диэлектрические спектры модели пласта Д₁ Уршакского месторождения после вытеснения из нее нефти водноспиртовым раствором йода при температуре 318 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $2,5 \cdot 10^7$; $2,5 \cdot 10^8$; $3,2 \cdot 10^8$ и $5 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой и последней релаксаций в спектре

цессы при их взаимодействии с пластовой нефтью, так и водой.

В измеренных при пластовых температурах спектрах моделей остаточной нефти, судя по местоположению в спектре выявленных релаксаций (см. рис. 7.2–7.14), виду аналитических зависимостей, которыми они описываются, и величинам времен релаксации τ_n , приведенным в таблицах, первая, вторая, третья, четвертая, пятая и последняя релаксации отражают фазы

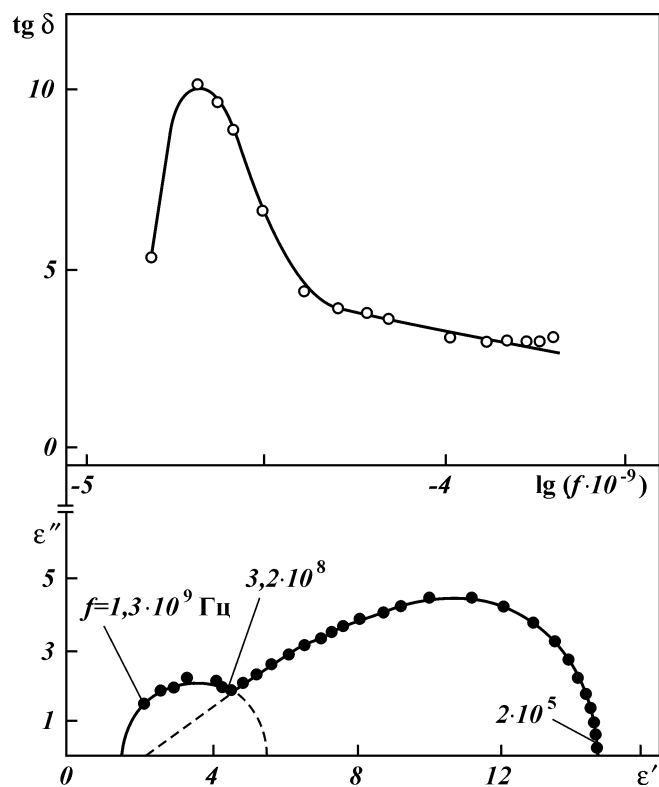


Рис. 7.7. Диэлектрические спектры модели пластов $\text{AB}_{2.3}$ Самотлорского месторождения после вытеснения из нее нефти водой при температуре 353 К: $f = 2 \cdot 10^5$; $3,2 \cdot 10^8$ и $1,3 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй и последней релаксаций в спектре

остаточной нефти и связанной воды, представленные следующими видами коллоидных частиц [75, 78].

Первая релаксация – ФПС остаточной нефти и НКМА граничного с породой слоя воды.

Вторая релаксация – твердокристаллические частицы (или набор ТКГ – частиц) остаточной нефти на поверхности пор.

Третья релаксация – жидkokристаллические частицы остаточной нефти и молекулярные агрегаты граничного с поверхностью остаточной нефти слоя воды.

Четвертая релаксация – промежуточные по виду между

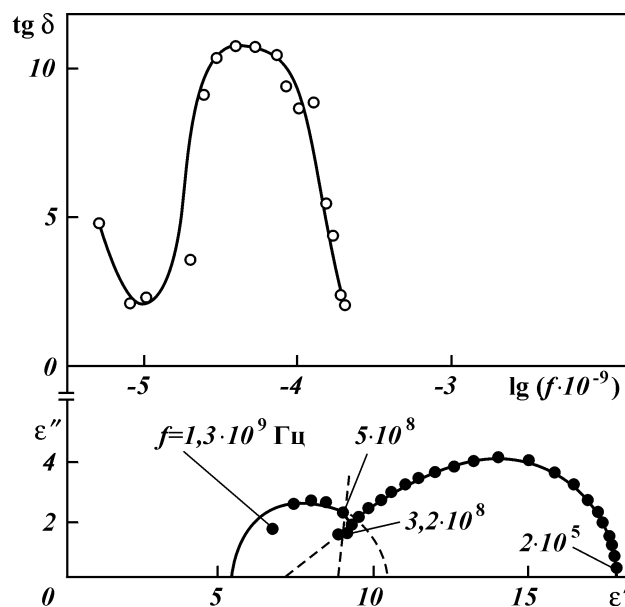


Рис. 7.8. Диэлектрические спектры модели пластов $AB_{2.3}$ Самотлорского месторождения после вытеснения из нее нефти раствором бутадиен-стирольного каучука БК-2045 в бензине Аи-76 при температуре 353 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $3,2 \cdot 10^8$; $5 \cdot 10^8$ и $1,3 \cdot 10^9$ Гц – значения граничных частот соответственно для второй, третьей и последней релаксаций в спектре

Таблица 7.2

Величины $\text{tg } \delta_{\text{мп}}$, характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти водой

Модель пласта	Температура, К	Величина $\text{tg } \delta_{\text{мп}}$				
		$\text{tg } \delta_{\text{м1}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м2}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м3}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м4}}$	$\text{tg } \delta_{\text{мп}}$
Д ₁ Уршакского месторождения (порода ТМ)	318	9,20	0,087	0,24	–	0,50
БС ₁₀ Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефте-насыщенностью	336	7,50	0,27	0,207	–	0,61
С ₁₁ Арланского месторождения (порода ТМ)	297	1,786	0,1246	0,1375	–	0,465
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	340	3,72	0,194	0,208	0,243	0,747

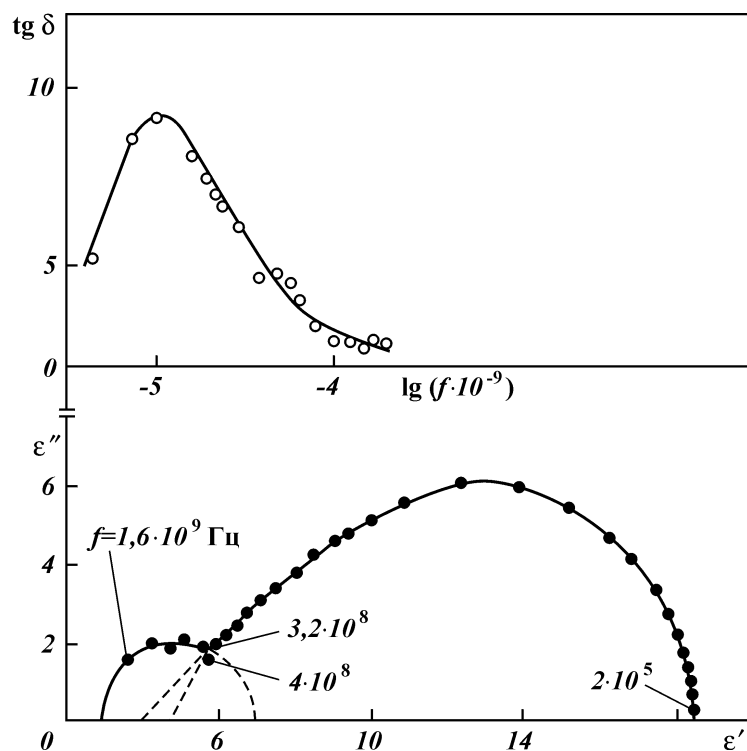


Рис. 7.9. Диэлектрические спектры модели пластов $\text{AB}_{2.3}$ Самотлорского месторождения после вытеснения из нее нефти водным раствором хлорного железа с неонолом АФ-9 при температуре 353 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $3,2 \cdot 10^8$; $4 \cdot 10^8$ и $1,6 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей и последней релаксаций в спектре

жидкокристаллическими и мицеллообразными частицы остаточной нефти и отличающиеся по степени их упорядоченности молекулярные агрегаты граничного с поверхностью остаточной нефти слоя воды.

Пятая релаксация (подчиняется правилу m -й степени) – молекулярные агрегаты воды, адсорбированной на различных минералах порового пространства горной породы.

Шестая (последняя в спектре) релаксация – мицеллообразные частицы остаточной нефти типа сферических мицелл неонолов (или набор таких частиц с различающейся степенью их упорядоченности) и фрагменты мономолекулярного слоя воды на поверхности породы.

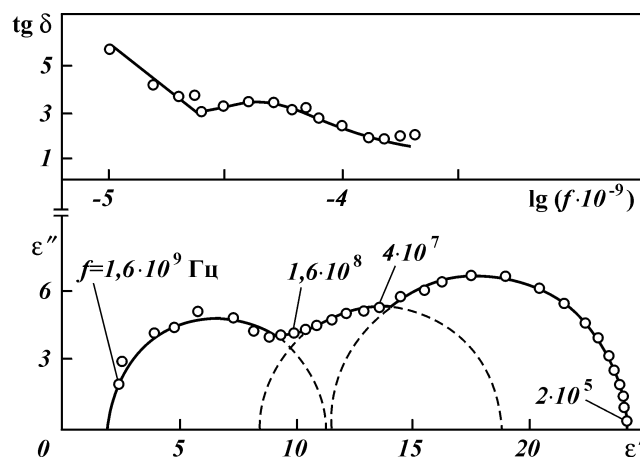


Рис. 7.10. Диэлектрические спектры модели пласта БС₁₀ Мартемьяновского-Тетеревского месторождения после вытеснения из нее нефти водным раствором полиакриламида МСУ А-3 при температуре 340 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $4 \cdot 10^7$; $1,6 \cdot 10^8$ и $1,6 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей и последней релаксаций в спектре

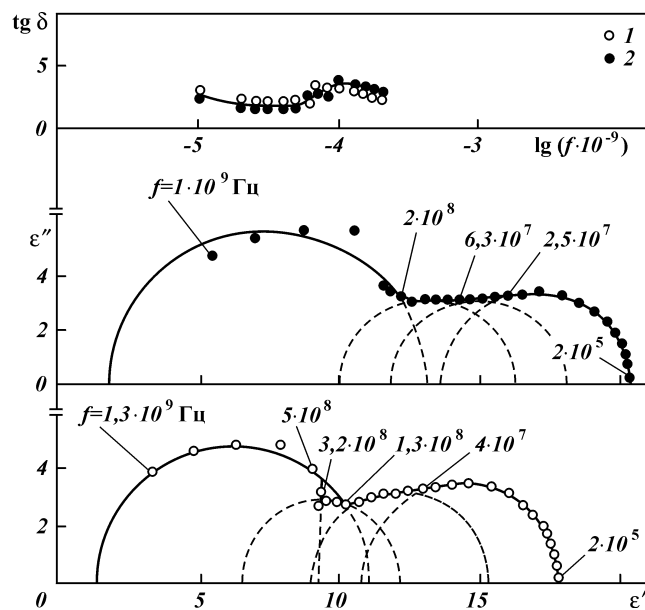


Рис. 7.11. Диэлектрические спектры моделей пласта БС₁₀ Федоровского месторождения после вытеснения из них нефти водой (1) и раствором черного соляра в нефрасе С₄ 130/350 (2) при температуре 340 К:
 f – значение граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой, пятой и последней релаксаций в спектре

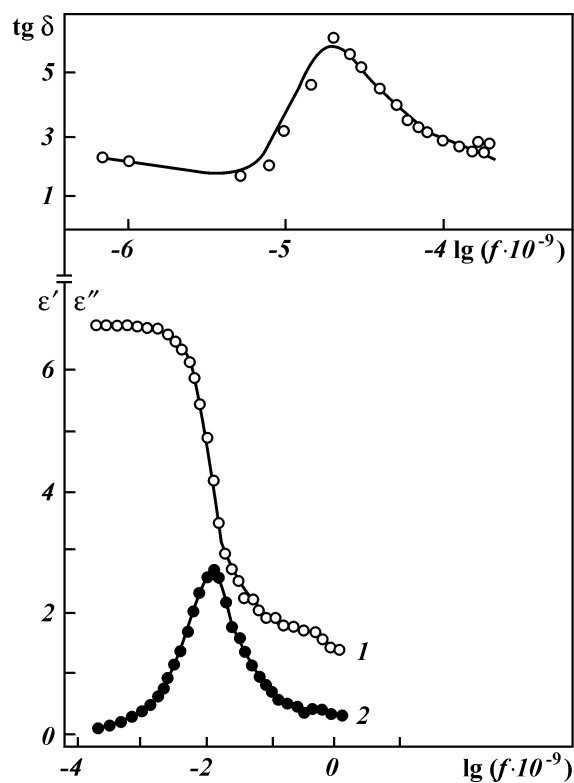


Рис. 7.12. Диэлектрические спектры модели пласта C_{II} Арланского месторождения после вытеснения из нее нефти смесью глицерин – вода при температуре 297 К:

1, 2 – частотные зависимости соответственно относительной диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ''

В большинстве спектров моделей пластов после вытеснения из них нефти как водой, так и испытанными реагентами и растворами реагентов, обнаружена в интервале частот от $2 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^8$ Гц релаксация, определяемая правилом m -й степени. Как уже отмечалось, она отражает воду, адсорбированную на различных минералах поверхности коллектора. Для ряда моделей пластов отмечается появление в их спектрах указанной релаксации после вытеснения из них нефти испытываемыми агентами при отсутствии ее в спектрах данных моделей после воздействия на них водой (см. рис. 7.7–7.9, 7.11) и наоборот (см. рис. 7.13 и 7.14).

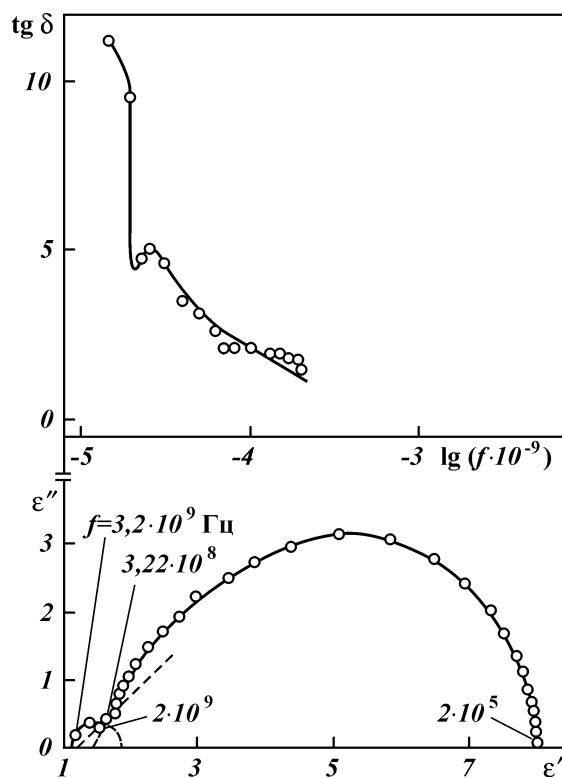


Рис. 7.13. Диэлектрические спектры модели пласта C_{II} Арланского месторождения после вытеснения из нее нефти водой при температуре 297 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $3,2 \cdot 10^8$; $2 \cdot 10^9$ и $3,2 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей и последней релаксаций в спектре

Идентифицируемая по третьей релаксации в спектрах мезофаза не обнаружена в моделях остаточной нефти после вытеснения нефти при пластовой температуре из моделей пластов AB_{2-3} и C_{II} соответственно Самотлорского и Арланского месторождений как водой, так и растворами реагентов. При формировании остаточной нефти в процессе вытеснения мезофаза в данных случаях переходит в фазу гелеобразных (или ТКГ) частиц остаточной нефти. Об этом свидетельствуют вид второй релаксации в спектрах (определяются соотношением Коула – Дэвидсона) и ее повышенная интенсивность ($\text{tg } \delta_{m2} > 0,2$). При замене в модели пласта C_{II} Арланского месторождения его собственной горной породы на близкую по петрофизическим свойствам породу другого месторождения в спектрах такой мо-

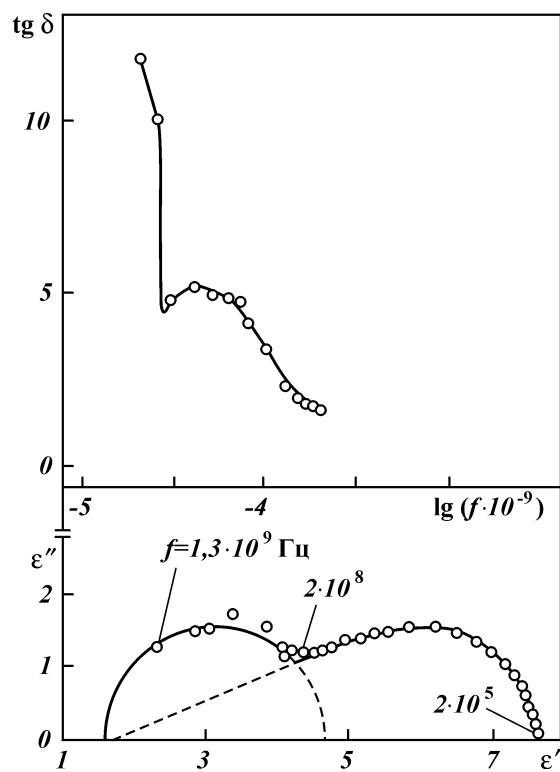


Рис. 7.14. Диэлектрические спектры модели пласта С_{II} Арланского месторождения после вытеснения из нее нефти водным раствором хлорного железа с неоном АФ-9 при температуре 297 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $2 \cdot 10^8$ и $1,3 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй и последней релаксаций в спектре

Таблица 7.3

Величины τ_n , характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти эталонными агентами

Модель пласта	Вытесняющий агент	Время релаксации τ_n , нс			
		τ_1	τ_2	τ_1	τ_m
Д ₁ Уршакского месторождения (порода ТМ)	Модель уршакской нефти	4550,0	11,135	0,798	0,189
	Бензин С2-80/120	6370,0	13,990	0,400	0,2523
	Смесь воды, этилового спирта и йода	7960,0	8,240	0,347	0,308

Продолжение табл. 7.3

Модель пласта	Вытесняющий агент	Время релаксации τ_n , нс			
		τ_1	τ_2	τ_1	τ_m
БС ₁₀ Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью	Толуол	6369,0	8,226	2,576	0,2155
С _{II} Арланского месторождения (порода ТМ)	Толуол	10616,0	10,046	0,3288	0,1592
	Растворитель № 1	10616,0	8,912	1,1360	0,1779
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	Раствор гудрона в нефрасе С ₄ 130/350	1990,4	9,383	1,214	0,2234

Таблица 7.4

Величины $\text{tg } \delta_{\text{мп}}$, характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти эталонными агентами

Модель пласта	Вытесняющий агент	Величина $\text{tg } \delta_{\text{мп}}$			
		$\text{tg } \delta_{\text{м1}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м2}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м3}}$	$\text{tg } \delta_{\text{мн}}$
Д _I Уршакского месторождения (порода ТМ)	Модель уршакской нефти	14,8	0,210	0,22	0,55
	Бензин С2-80/120 Смесь воды, этилового спирта и йода	19,0	0,098	0,32	0,66
		22,1	0,052	0,38	0,68
БС ₁₀ Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью	Толуол	14,3	0,249	0,256	0,519
С _{II} Арланского месторождения (порода ТМ)	Толуол	3,8	0,117	0,1304	0,295
	Растворитель № 1	15,1	0,1092	0,1071	0,430
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	Раствор гудрона в нефрасе С ₄ 130/350	4,88	0,204	0,231	0,737

Таблица 7.5

Величины τ_n , характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти водой

Модель пласта	Температура, К	Время релаксации τ_n , нс				
		τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_m
С _{II} Арланского месторождения (порода ТП)	297	24498,0	7,98	—	—	—
С _{II} Арланского месторождения: пластовая вода пресная вода	297	6369,4	8,9282	0,9648	—	0,2396
		6369,4	9,4360	—	—	0,0952
Д _{1,2} Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ)	313	3033,0	10,752	0,6904	—	0,2177
	297	2274,7	8,915	3,3181	—	0,2060
БС ₁₀ Мартемьяновского-Тетеревского месторождения	340	796,1	9,286	2,382	0,5108	0,2026
АБ ₂₋₃ Самотлорского месторождения	353	7961,7	10,2580	—	—	0,2647

Таблица 7.6

Величины $\text{tg } \delta_m$, характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти водой

Модель пласта	Температура, К	Величина $\text{tg } \delta_m$				
		$\text{tg } \delta_{m1}$	$\text{tg } \delta_{m2}$	$\text{tg } \delta_{m3}$	$\text{tg } \delta_{m4}$	$\text{tg } \delta_{mn}$
С _{II} Арланского месторождения (порода ТП)	297	7,0	0,0163	—	—	—
С _{II} Арланского месторождения: пластовая вода пресная вода	297	5,02	0,28	0,313	—	0,685
		5,0	0,635	—	—	0,229
Д _{1,2} Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ)	313	3,28	0,235	0,209	—	0,534
	297	2,47	0,232	0,274	—	0,517
БС ₁₀ Мартемьяновского-Тетеревского месторождения	340	4,80	0,208	0,216	0,318	0,798
АБ ₂₋₃ Самотлорского месторождения	353	10,11	0,430	—	—	0,606

Таблица 7.7

Величины τ_n , характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти водными растворами реагентов ФХ-методов

Модель пласта	Реагент ФХ-методов	Время релаксации τ_n , нс				
		τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_m
Д ₁ Уршакского месторождения (порода ТМ)	Неонол ОП-10	15920,0	5,78	0,399	—	0,2523
	Неонол АФ ₉ -12	15920,0	15,18	0,342	—	0,2000
С _{II} Арланского месторождения (порода ТП)	СНО-4А	19904,0	3,049	0,2208	—	0,2096
С _{II} Арланского месторождения	Полиакриламид ОРPF-40NT с АФ-6 и АФ ₉ -12	7077,1	10,046	0,3238	—	0,1733
	Хлорное железо с АФ-9	3980,8	5,836	—	—	0,1904
Д _{1,2} Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ)	Полиакриламид ОРPF-40NT	3033,0	11,23	0,4956	—	0,1909
	Хлорное железо с АФ-9	7077,1	10,497	0,4564	—	0,2215
БС ₁₀ Мартемьяновского-Тетеревского месторождения	Полиакриламид МСУ АЗ	3980,8	10,378	3,428	1,223	0,2611
АБ ₂₋₃ Самолорского месторождения	Хлорное железо с АФ-9	15923,5	10,552	—	—	0,2263
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	Композиция ПАВ	1061,5	9,383	1,214	—	0,2234
	Гипан с CaCl ₂	1592,3	9,370	5,168	1,386	0,1942

Таблица 7.8

Величины $\text{tg } \delta_m$, характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти водными растворами реагентов ФХ-методов

Модель пласта	Реагент ФХ-методов	Величина $\text{tg } \delta_m$				
		$\text{tg } \delta_{m1}$	$\text{tg } \delta_{m2}$	$\text{tg } \delta_{m3}$	$\text{tg } \delta_{m4}$	$\text{tg } \delta_{mm}$
Д ₁ Уршакского месторождения (порода ТМ)	Неонол ОП-10	7,36	0,064	0,29	—	0,63
	Неонол АФ ₉ -12	10,40	0,120	0,25	—	0,56
С _{II} Арланского месторождения (порода ТП)	СНО-4А	9,50	0,039	0,41	—	0,66
С _{II} Арланского месторождения	Полиакриламид ОРPF-40NT с АФ-6 и АФ ₉ -12	3,80	0,144	0,312	—	0,806
	Хлорное железо с АФ-9	5,30	0,248	—	—	0,498

Продолжение табл. 7.8

Модель пласта	Реагент ФХ-методов	Величина $\text{tg } \delta_m$				
		$\text{tg } \delta_{m1}$	$\text{tg } \delta_{m2}$	$\text{tg } \delta_{m3}$	$\text{tg } \delta_{m4}$	$\text{tg } \delta_{mm}$
Д _{1,2} Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ)	Полиакриламид ORPF-40NT	2,39	0,200	0,183	–	0,564
	Хлорное железо с АФ-9	2,25	0,195	0,272	–	0,707
	Полиакриламид МСУ АЗ	3,46	0,367	0,376	0,412	0,814
АБ _{2,3} Самотлорского месторождения	Хлорное железо с АФ-9	9,15	0,492	–	–	0,412
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	Композиция ПАВ	2,97	0,204	0,231	–	0,737
	Гипан с CaCl ₂	3,17	0,217	0,216	0,232	0,758

Таблица 7.9

Величины τ_n , характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти растворами реагентов, изменяющих подвижность пластовых флюидов

Модель пласта	Раствор реагента	Время релаксации τ_n , нс			
		τ_1	τ_2	τ_3	τ_m
АБ _{2,3} Самотлорского месторождения	Глицерин – вода	31847,1	8,229	–	0,1936
	Бутилкаучук в бензине	3562,3	9,478	–	0,2004
С _{II} Арланского месторождения	Глицерин – вода	7961,7	11,80	–	0,2507
	Бутилкаучук в бензине	10615,7	10,644	–	0,2181
Д _{1,2} Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ)	Глицерин – вода	7961,7	8,593	0,5709	0,1879
	Бутилкаучук в бензине	1990,4	9,5056	3,1037	0,7131

дели пласта С_{II} после вытеснения из нее нефти различными агентами появляется третья релаксация, обусловленная мезофазой. Следовательно, формирование мезофазы в процессе вытеснения нефти в значительной мере определяется энергетическим состоянием поверхности горной породы, т.е. ее смачиваемостью (степенью гидрофильности).

В ряде случаев третья релаксация в спектрах исследованных моделей остаточной нефти определяется не мезофазой, а

Таблица 7.10

Величины $\text{tg } \delta_{\text{м}}$, характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти растворами реагентов, изменяющих подвижность пластовых флюидов

Модель пласта	Раствор реагента	Время релаксации $\text{tg } \delta_{\text{м4}}$, нс			
		$\text{tg } \delta_{\text{м1}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м2}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м3}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м4}}$
АБ _{2,3} Самотлорского месторождения	Глицерин – вода Бутилкаучук в бензине	4,15	0,363	–	0,535
		10,60	0,290	–	0,317
С _{II} Арланского месторождения	Глицерин – вода Бутилкаучук в бензине	5,80	0,690	–	0,2407
		6,10	0,283	–	0,5600
Д _{1,2} Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ)	Глицерин – вода Бутилкаучук в бензине	6,40	0,210	0,204	0,655
		3,07	0,136	0,114	0,116

Таблица 7.11

Величины τ_n , характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти водой, и различными агентами при температуре 297 К

Модель пласта	Вытесняющий агент	Время релаксации τ_n , нс				
		τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_m
АБ _{2,3} Самотлорского месторождения	Вода	7961,7	10,843	0,5125	–	0,2319
	Глицерин – вода	19904,4	11,214	–	–	0,1592
	Хлорное железо с АФ-9	10615,7	11,19	–	–	0,1510
	Бутилкаучук в бензине	7961,7	10,967	6,477	–	–
Д _{1,2} Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ)	Вода	1224,8	8,961	3,735	–	0,1822
	Глицерин – вода	9598,2	9,4783	0,4095	–	0,1731
	Хлорное железо с АФ-9	7961,7	10,0464	0,3258	–	0,2125
	Бутилкаучук в бензине	3184,7	10,2318	3,2394	0,5424	–

Таблица 7.12

Величины τ_n , характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти агентами, вызывающими ФХ-процессы

Модель пласта	Вытесняющий агент	Время релаксации τ_n , нс				
		τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_m
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	Нестабильный бензин	936,6	10,2534	1,6088	–	0,2009
	Черный соляр в нефрасе С ₄ 130/350	1769,2	9,0526	3,343	0,486	0,1978

Продолжение табл. 7.12

Модель пласта	Вытесняющий агент	Время релаксации τ_n , нс				
		τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_m
C_{II} Арланского месторождения (порода ТМ)	ДМФА	10616,0	9,367	2,821	—	0,1656
C_{II} Арланского месторождения (порода УМ)	Карбонизированная вода	4550,0	9,058	3,195	—	0,1992
C_{II} Арланского месторождения (порода ДП)	ШФЛУ	12739,0	5,8625	0,2911	—	0,1502
C_{II} Арланского месторождения (порода Ю-СМ)	Водные растворы реагентов МФК: РМК-1	1990,0	8,975	2,334	—	0,1587
C_{II} Арланского месторождения (порода УМ)	Карбамол ЦЭМ ЛКЛ-5	2654,0	8,673	2,9605	—	0,1976
		1769,0	9,123	1,1570	—	0,1445
D_1 Уршакского месторождения	ВФ СНО	7962,0	10,40	0,4468	—	0,2523
D_1 Уршакского месторождения (порода ТП)	ЛПЭ-11	15924,0	5,036	0,3562	—	0,1592
BC_{10} Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефте-насыщенностью	Сульфоамин	5308,0	9,65	3,63	—	0,1873

Таблица 7.13

Величины τ_n , характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти водой

Модель пласта	Температура, К	Время релаксации τ_n , нс			
		τ_1	τ_2	τ_3	τ_m
C_{II} Арланского месторождения (порода УМ)	297	3185,0	9,88	5,222	—
C_{II} Арланского месторождения (порода ДП)	297	6369,0	12,08	0,4558	0,1680
C_{II} Арланского месторождения (порода Ю-СМ)	297	1990,0	8,93	4,024	—
D_1 Уршакского месторождения	318	10616,0	12,82	0,2556	0,1750
D_1 Уршакского месторождения (порода ТП)	318	5308,0	5,419	0,3844	0,1428

Таблица 7.14

Величины $\text{tg } \delta_{\text{мт}}$, характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти водой

Модель пласта	Температура, К	Время релаксации τ_n , нс			
		$\text{tg } \delta_{\text{м1}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м2}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м3}}$	$\text{tg } \delta_{\text{мт}}$
С _{II} Арланского месторождения (порода УМ)	297	3,14	0,214	0,192	–
С _{II} Арланского месторождения (порода ДП)	297	4,45	0,141	0,150	0,485
С _{II} Арланского месторождения (порода Ю-СМ)	297	2,30	0,164	0,132	–
Д _I Уршакского месторождения	318	9,65	0,100	0,227	0,580
Д _I Уршакского месторождения (порода ТП)	318	24,90	0,024	0,050	0,237

Таблица 7.15

Величины $\text{tg } \delta_{\text{мт}}$, характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти агентами, вызывающими ФХ-процессы

Модель пласта	Вытесняющий агент	Величина $\text{tg } \delta_{\text{мт}}$				
		$\text{tg } \delta_{\text{м1}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м2}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м3}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м4}}$	$\text{tg } \delta_{\text{мт}}$
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	Нестабильный бензин	2,70	0,266	0,265	–	0,796
	Черный соляр в нефрасе С ₄ 130/350	3,22	0,245	0,256	0,303	0,768
С _{II} Арланского месторождения (порода ТМ)	ДМФА	0,52	0,104	0,091	–	0,43
С _{II} Арланского месторождения (порода УМ)	Карбонизированная вода	3,85	0,257	0,234	–	0,836
С _{II} Арланского месторождения (порода ДП)	ШФЛУ	3,72	0,0421	0,184	–	0,535
С _{II} Арланского месторождения (порода Ю-СМ)	Водные растворы реагентов МФК:					
	РМК-1	2,46	0,197	0,1965	–	0,884
С _{II} Арланского месторождения (порода УМ)	Карбамол	2,895	0,259	0,246	–	0,838
	ЦЭМ					
	ЛКЛ-5	2,24	0,297	0,239	–	1,104
Д _I Уршакского месторождения	ВФ СНО	14,80	0,092	0,240	–	0,554
Д _I Уршакского месторождения (порода ТП)	ЛПЭ-11	37,00	0,0136	0,0607	–	0,2633
БС ₁₀ Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефте-насыщенностью	сульфоамин	7,50	0,290	0,220	–	0,360

фазой коллоидных частиц нефти промежуточных по виду между жидкокристаллическими и мицеллообразными, или твердокристаллических, о чем свидетельствуют величины τ_3 , представленные в таблицах.

7.1.1. Агрегативная устойчивость коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды типа ФПС и НКМА

Представленные на рис. 7.15–7.18 температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров, относящиеся к первой релаксации в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти водой и различными агентами, характеризуются перегибами и экстремумами в областях температур 303, 309, 318 и 333 К. Это свидетельствует о фазовых переходах в фазах остаточной нефти и связанной воды, представленных коллоидными частицами типа ФПС и НКМА, и совершающихся в исследованных системах с различной интенсивностью [86].

На примере указанной модели пласта D_1 после вытеснения из нее нефти водным раствором неолола АФ₉-12 проведен анализ агрегативной устойчивости частиц ФПС и НКМА с оценкой изменения их числа (см. зависимости $\tau(T)$ и $\lg \delta_m(T)$ на рис. 7.16 и 7.17).

С повышением температуры от 299 до 303 К степень агрегативной устойчивости частиц ФПС и НКМА не изменяется, их число растет; в интервале температур от 303 до 312 К степень агрегативной устойчивости этих частиц резко увеличивается, а их число уменьшается; с ростом температуры от 312 до 323 К степень агрегативной устойчивости данных частиц остается постоянной, число частиц заметным образом изменяется скачкообразно; в интервале температур от 323 до 333 К степень агрегативной устойчивости исследуемых частиц резко снижается, их число слабо уменьшается и с увеличением температур от 333 до 343 К степень агрегативной устойчивости частиц типа ФПС и НКМА не изменяется, а их число слабо увеличивается.

Проведенный анализ агрегативной устойчивости коллоидных частиц типа ФПС и НКМА позволяет заключить, что при температурах выше пластовой температуры Уршакского месторождения (318 К) происходит окончательное расслоение фазы ФПС остаточной нефти на две фазы, а при температурах вы-

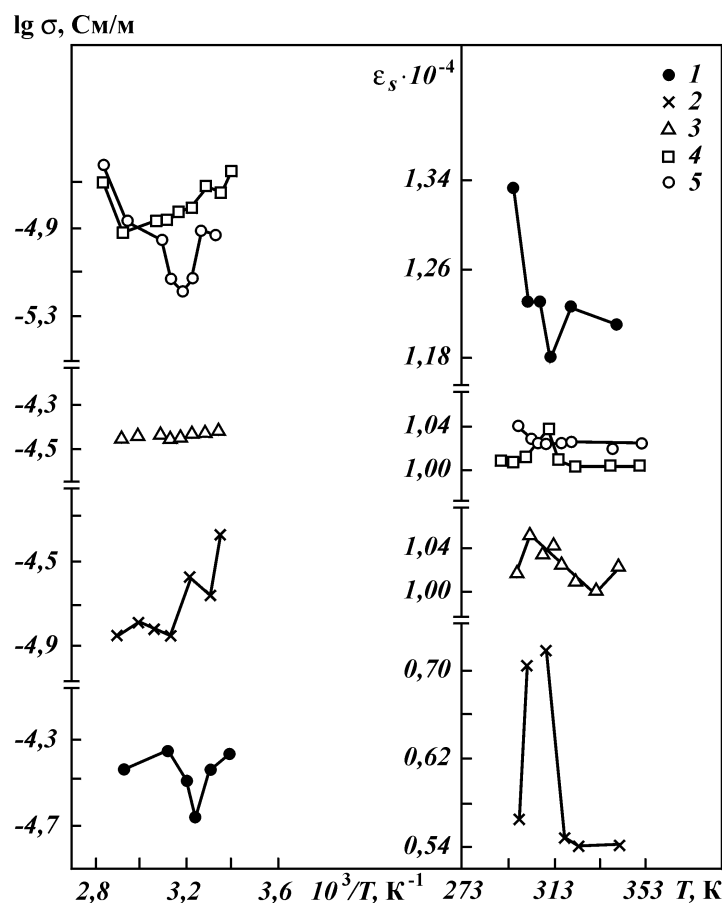


Рис. 7.15. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , характеризующие первую релаксацию в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2, 3 – водные растворы неонолов соответственно АФ₉-12 и ОП-10; 4 – водно-спиртовой раствор йода; 5 – бензин С2-80/120

ше 333 К начинается выделение твердой фазы. Структурные перестройки НКМА связанной воды, т.е. фазовые переходы высшего порядка [122], происходят при температурах выше 318 К. В области температур 333–343 К протекает расслоение фазы НКМА на две фазы с выделением фазы свободной воды при температурах выше 343 К.

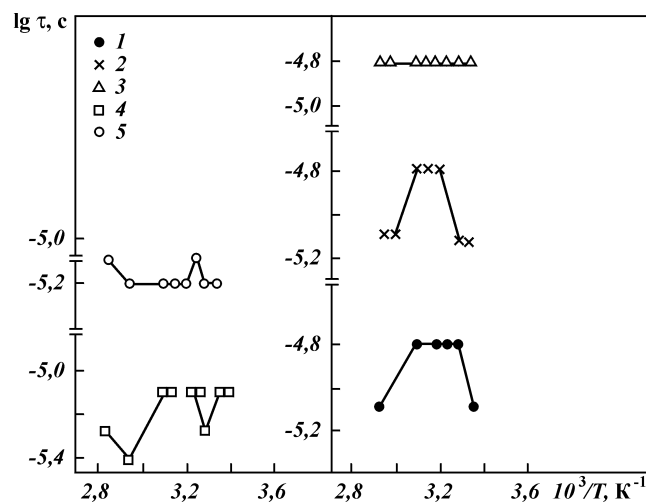


Рис. 7.16. Температурные зависимости времени релаксации τ , характеризующие первую релаксацию в спектрах модели пласта Д₁ Уршакского месторождения (порода ТМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2, 3 – водные растворы неонолов соответственно АФ₉-12 и ОП-10; 4 – водно-спиртовой раствор йода; 5 – бензин С2-80/120

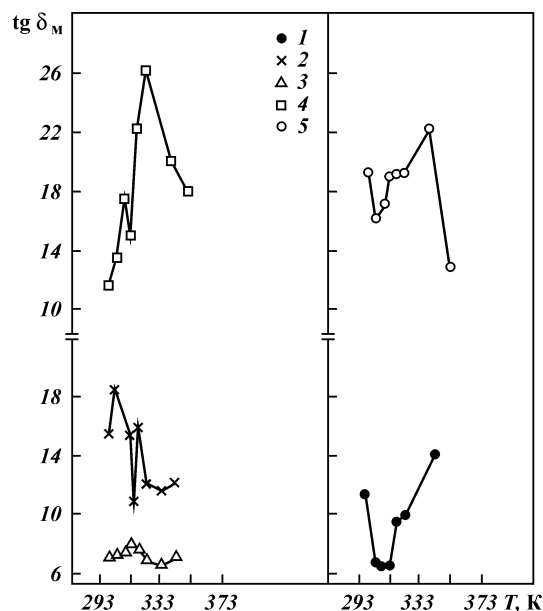


Рис. 7.17. Температурные зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$, характеризующие первую релаксацию в спектрах модели пласта Д₁ Уршакского месторождения (порода ТМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2, 3 – водные растворы неонолов соответственно АФ₉-12 и ОП-10; 4 – водно-спиртовой раствор йода; 5 – бензин С2-80/120

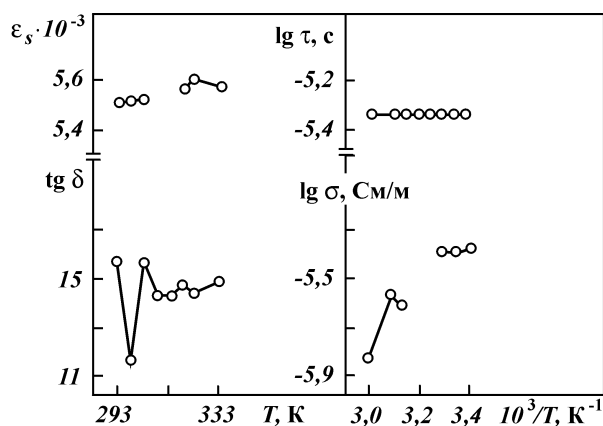


Рис. 7.18. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров для модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти моделью уршакской нефти

Результаты представленного анализа согласуются с результатами анализа агрегативной устойчивости частиц ФПС и НКМА простых моделей остаточной нефти.

7.1.2. Анализ термодинамической и агрегативной устойчивости коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды, идентифицируемых в диапазоне радиочастот

Из приведенных на рис. 7.19–7.27 температурных зависимостей удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров, измеренных в диапазоне радиочастот от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц, и относящихся к релаксациям, установленным в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти водой и различными агентами, следует, что эти зависимости имеют перегибы и экстремумы в областях температур 298, 309, 318, 323 К. Это показывает на фазовые переходы в фазах остаточной нефти и связанной воды, представленных коллоидными частицами, идентифицируемыми по релаксациям, выявленным в измеренных спектрах. В исследованных системах такие переходы характеризуются различной интенсивностью [87].

За исключением случая вытеснения нефти из модели пласта моделью уршакской нефти (см. рис. 7.27), остальные изу-

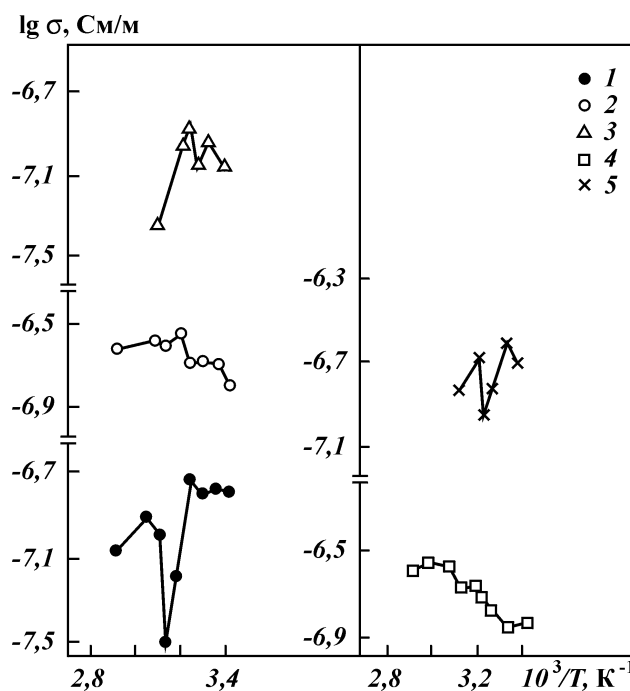


Рис. 7.19. Температурные зависимости удельной электропроводности σ для моделей пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из них нефти различными агентами: 1 – вода; 2, 3 – водные растворы неонолов соответственно АФ₉-12 и ОП-10; 4 – бензин С2-80/120; 5 – водно-спиртовой раствор йода

ченные системы характеризовались сходным видом температурных зависимостей структурных параметров ϵ_s и $\Delta\epsilon$ (см. рис. 7.20–7.22), относящихся ко второй, третьей и последней релаксации в спектре. Температурные зависимости ϵ_s и $\Delta\epsilon$, характеризующие вторую релаксацию в спектрах исследованных систем (исключение составляет случай вытеснения нефти из модели пласта водноспиртовым раствором йода), имеют противоположно направленный ход (см. рис. 7.20). Следовательно, фаза коллоидных частиц остаточной нефти типа твердокристаллических или ТКГ, определяемая второй релаксацией в спектрах, склонна к расслоению на две фазы в изученном диапазоне температур.

На примере модели пласта D_1 после вытеснения из нее нефти водным раствором неонола АФ₉-12 проведен анализ термодинамической и агрегативной устойчивости коллоидных

Рис. 7.20. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и диэлектрической дисперсии $\Delta\epsilon$, характеризующие вторую релаксацию в спектрах модели пласта Д₁ Уршакского месторождения (порода ТМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами:

1 – вода; 2, 3 – водные растворы неонолов соответственно АФ₉-12 и ОП-10; 4 – бензин С2-80/120; 5 – водно-спиртовой раствор йода

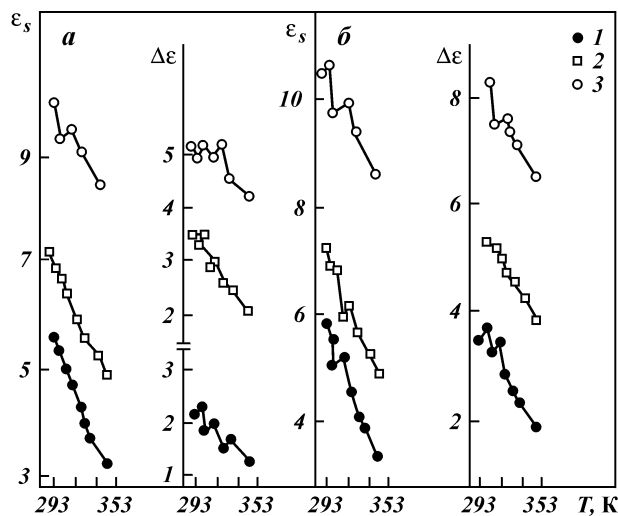
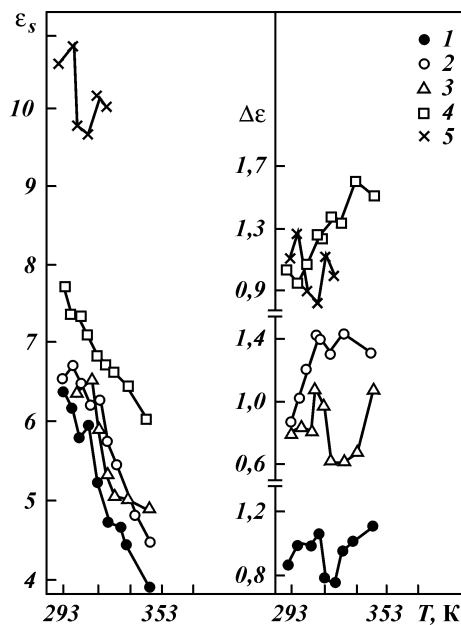


Рис. 7.21. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и диэлектрической дисперсии $\Delta\epsilon$, характеризующие третью (а) и последнюю (б) релаксации в спектрах модели пласта Д₁ Уршакского месторождения (порода ТМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами:

1 – вода; 2 – бензин С2-80/120; 3 – водно-спиртовой раствор йода

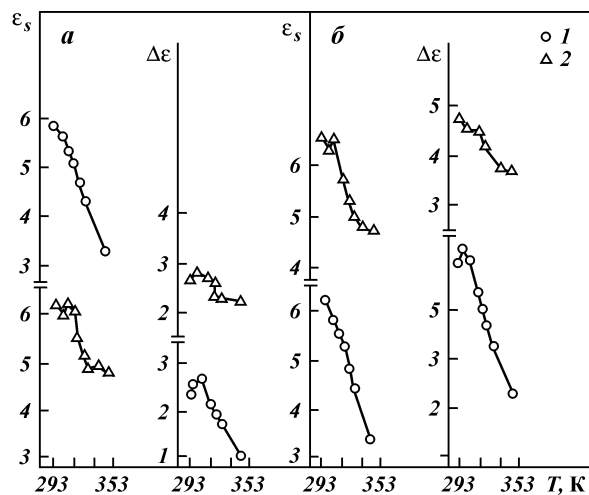


Рис. 7.22. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и диэлектрической дисперсии $\Delta\epsilon$, характеризующие третью (†) и последнюю (•) релаксации в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1, 2 – водные растворы неонолов соответственно АФ₉-12 и ОП-10

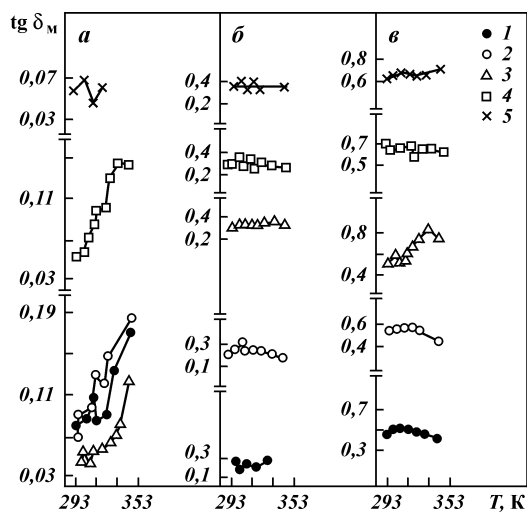


Рис. 7.23. Температурные зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$, характеризующие вторую (†), третью (•) и последнюю (•) релаксации в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2, 3 – водные растворы неонолов соответственно АФ₉-12 и ОП-10; 4 – бензин С2-80/120; 5 – водно-спиртовой раствор йода

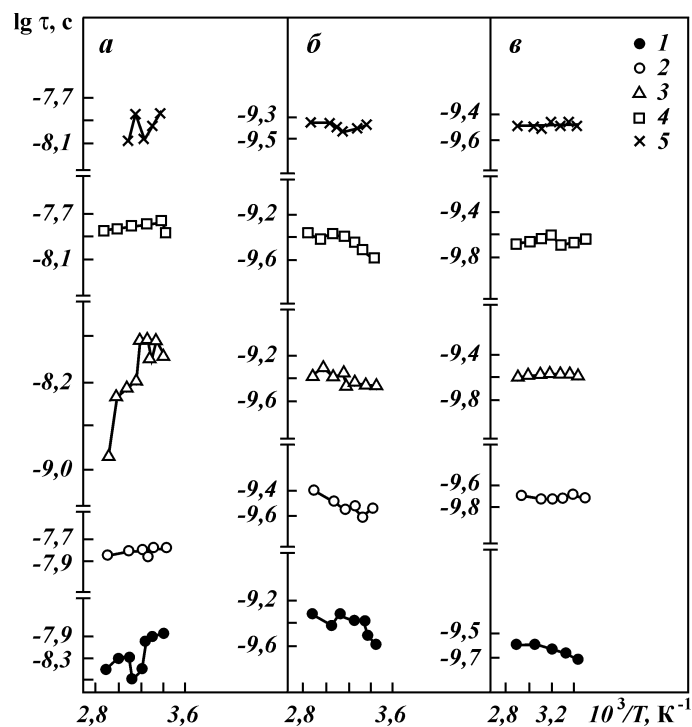


Рис. 7.24. Температурные зависимости времени релаксации τ , характеризующие вторую (\dagger), третью (\circ) и последнюю (\cdot) релаксации в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2, 3 – водные растворы неонолов соответственно АФ₉-12 и ОП-10; 4 – бензин С2-80/120; 5 – водно-спиртовой раствор йода

частиц остаточной нефти и связанной воды, идентифицируемых в диапазоне радиочастот диэлектрических спектров.

В рассматриваемом случае вторая, третья и последняя релаксации в спектрах отражают фазы коллоидных частиц соответственно набор ТКГ-частиц нефти; промежуточных по виду между жидкокристаллическими и мицеллообразными частицами нефти (см. табл. 7.7) и молекулярные агрегаты граничного с поверхностью остаточной нефти слоя воды; набор мицеллообразных частиц нефти с различной степенью их упорядоченности и фрагменты мономолекулярного слоя воды на породе.

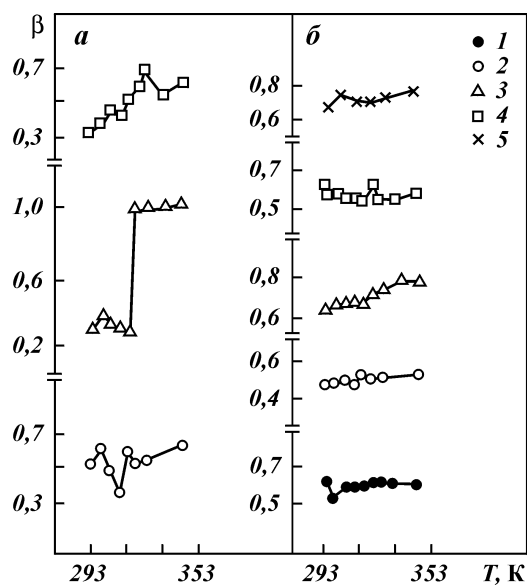


Рис. 7.25. Температурные зависимости параметра асимметрии β , характеризующие вторую (○) и последнюю (●) релаксации в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2, 3 – водные растворы неонолов соответственно АФ₉-12 и ОП-10; 4 – бензин С2-80/120; 5 – водно-спиртовой раствор йода

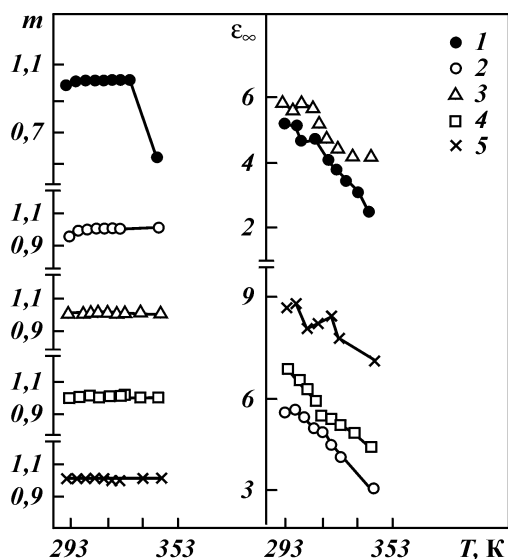


Рис. 7.26. Температурные зависимости показателя m , высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} , характеризующие четвертую релаксацию в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2, 3 – водные растворы неонолов соответственно АФ₉-12 и ОП-10; 4 – бензин С2-80/120; 5 – водно-спиртовой раствор йода

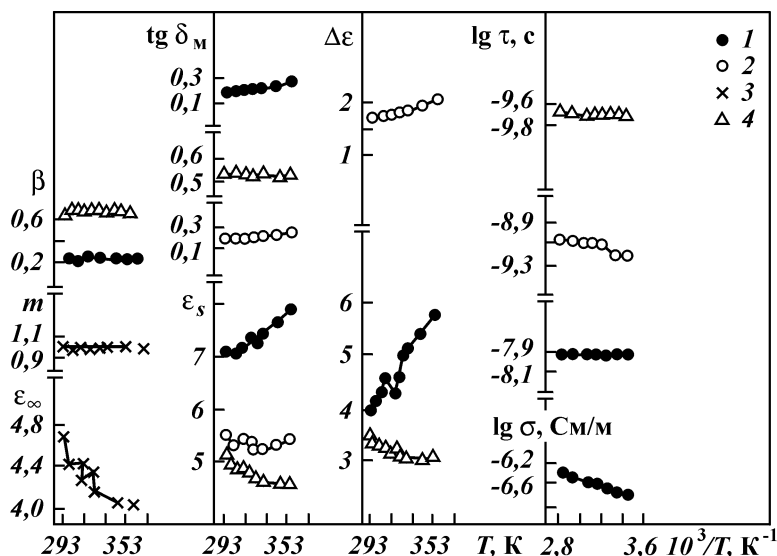


Рис. 7.27. Температурные зависимости диэлектрических параметров и удельной электропроводности σ , характеризующие релаксации в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ), после вытеснения из нее нефти моделью уршакской нефти: 1, 2, 3, 4 – соответственно вторая, третья, четвертая и последняя релаксации в спектре

Ход зависимости $\epsilon_s(f)$, характеризующей вторую релаксацию в спектрах исследуемой системы (см. рис. 7.20), свидетельствует о дезагрегации ТКГ-частиц остаточной нефти с повышением температуры от 293 до 298 К; в интервале температур 298–309 К наблюдается агрегация этих частиц; с ростом температуры от 309 до 313 К отмечается дезагрегация данных частиц; повышение температуры от 313 до 318 К приводит к агрегации исследуемых частиц; в интервале температур 318–343 К агрегация данных частиц усиливается. Изменения термодинамической устойчивости ТКГ-частиц к агрегации коррелируют с изменениями их степени агрегативной устойчивости (см. рис. 7.24) и числа этих частиц (см. рис. 7.23). С повышением температуры от 293 до 343 К наблюдается снижение степени агрегативной устойчивости данных частиц и увеличение их числа при скачкообразных изменениях этих параметров в областях температур 298, 309, 318, 323 К. При температурах выше пластовой температуры Уршакского месторождения (318 К) происходит окончательное расслоение фазы ТКГ-частиц на жидкую и твердую фазы. При темпера-

турах, превышающих 343 К, начинается выделение твердой фазы.

Зависимости $\epsilon_s(i)$ и $\Delta\epsilon(i)$, относящиеся к третьей и последней релаксациям в спектрах изучаемой системы (см. рис. 7.22), показывают на слабую дезагрегацию – агрегацию коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды, определяемых этими релаксациями, в интервале температур от 293 до 303 К; агрегацию этих частиц с повышением температур от 303 до 318 К и ослабление агрегации данных частиц при увеличении температур от 318 до 343 К. Зависимости $\lg\tau - 1/i$ для изучаемых релаксаций имеют неаррениуссовский вид. Степень агрегативной устойчивости коллоидных частиц, отражаемых третьей релаксацией, уменьшается в интервале температур 293 – 298 К, с повышением температуры от 298 до 343 К она увеличивается, в области температуры 318 К наблюдается ее скачкообразное изменение. Последняя релаксация в спектрах исследуемой системы характеризуется постоянством степени агрегативной устойчивости в интервале температур от 293 до 343 К (см. рис. 7.24). Зависимости $\tg\delta_m(i)$ для третьей и последней релаксаций имеют сходный вид (см. рис. 7.23). Число коллоидных частиц, определяемых этими релаксациями, с ростом температуры от 293 до 309 К увеличивается; в интервале температур 309–318 К остается постоянным; с повышением температуры от 318 до 343 К резко уменьшается. В фазах коллоидных частиц остаточной нефти, отражаемых данными релаксациями, наблюдается их расслоение на жидкую и твердую фазы при температурах, превышающих пластовую температуру Уршакского месторождения. При температурах выше 318 К происходят фазовые переходы высшего порядка в фазах связанной воды, идентифицируемых по третьей и последней релаксациям.

Приведенные на рис. 7.25 зависимости параметра асимметрии $\beta(i)$, характеризующие вторую и последнюю релаксации в спектрах исследуемой системы, свидетельствуют о значительных изменениях этого параметра в интервале температур от 293 до 343 К. Особенно велики эти изменения в области пластовой температуры Туймазинского месторождения (309 К), горная порода которого положена в основу изученной модели пласта D_1 Уршакского месторождения.

Температурные зависимости диэлектрических параметров, относящиеся к четвертой релаксации в спектрах исследуемой модели пласта D_1 , и отражающей фазу коллоидных частиц связанной воды, адсорбированной на различных минералах поверхности горной породы, представлены на рис. 7.26. Судя

по величинам показателя m , содержание такой воды в поровом пространстве незначительно, при увеличении температуры от 293 до 298 К число коллоидных частиц адсорбированной воды снижается, происходит их дезагрегация, оцениваемая по зависимости $\varepsilon_{\infty}(T)$. С повышением температуры от 298 до 343 К число частиц этой воды не изменяется, а их агрегация резко растет.

Характеризующие термодинамическую устойчивость к агрегации коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды зависимости $\varepsilon_s(i)$ и $\Delta\varepsilon(i)$, для второй, третьей и последней релаксаций в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти моделью уршакской нефти значительно отличаются от рассмотренных (см. рис. 7.27). В области температур, превышающих пластовую температуру Уршакского месторождения, отмечается дезагрегация коллоидных частиц, определяемых этими релаксациями. Наиболее интенсивной дезагрегацией характеризуются ТКГ-частицы, идентифицируемые по второй релаксации. В данном случае дезагрегация частиц происходит практически во всей исследованной области температур (293–343 К) при неизменяющейся степени агрегативной устойчивости ТКГ-частиц. С повышением температуры число частиц заметно растет, т.е. наблюдается сильное расслоение фазы ТКГ-частиц с выделением твердой фазы, представленной асфальтосмолистыми соединениями, и адсорбцией ее на поверхности горной породы.

Для сравнения на рис. 7.28–7.30 представлены температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров, характеризующие выявленные релаксации в измеренных в диапазоне частот от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения после вытеснения из нее нефти водным раствором реагента МФК-ВФ СНО. В данном случае в модели пласта D_1 использована собственная горная порода Уршакского месторождения. В спектрах установлено одинаковое число однопиковых релаксаций с рассмотренными в примере. Все температурные зависимости имеют сходный вид с приведенными в данном примере. Их отличительной особенностью является отсутствие на них перегибов и экстремумов в области пластовой температуры Туймазинского месторождения (309 К). Также, как и в рассмотренном случае, при температурах выше пластовой температуры Уршакского месторождения наблюдаются в фазах идентичных коллоидных частиц остаточной нефти явления расслоения этих фаз на жидкую и твердую фазы и фазовые переходы высшего порядка

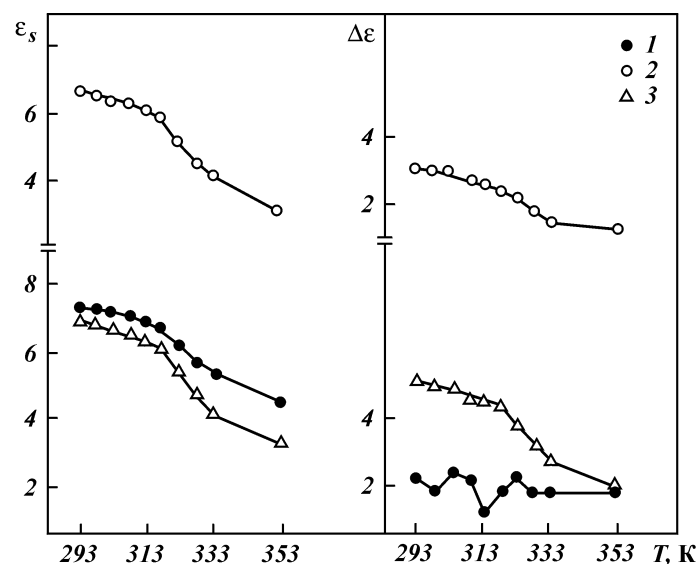


Рис. 7.28. Температурные зависимости диэлектрических параметров, характеризующие релаксации в спектрах модели пласта Д₁ Уршакского месторождения, после вытеснения из нее нефти водным раствором реагента ВФ СНО:
1, 2, 3, 4 – соответственно вторая, третья и последняя релаксации в спектре

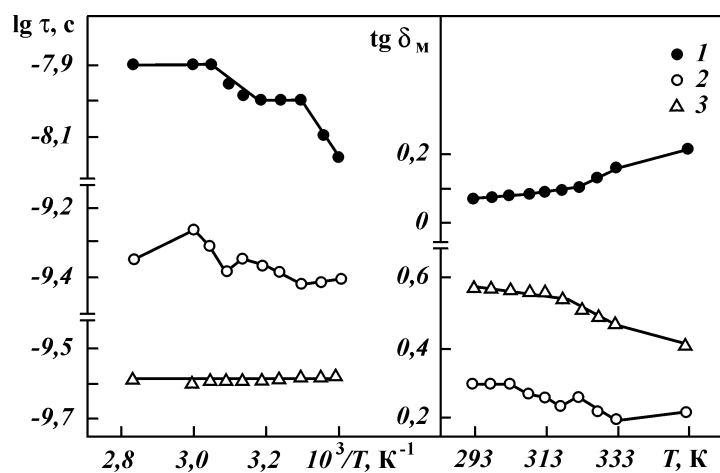


Рис. 7.29. Температурные зависимости диэлектрических параметров, характеризующие релаксации в спектрах модели пласта Д₁ Уршакского месторождения, после вытеснения из нее нефти водным раствором реагента ВФ СНО:
1, 2, 3 – соответственно вторая, третья и последняя релаксации в спектре

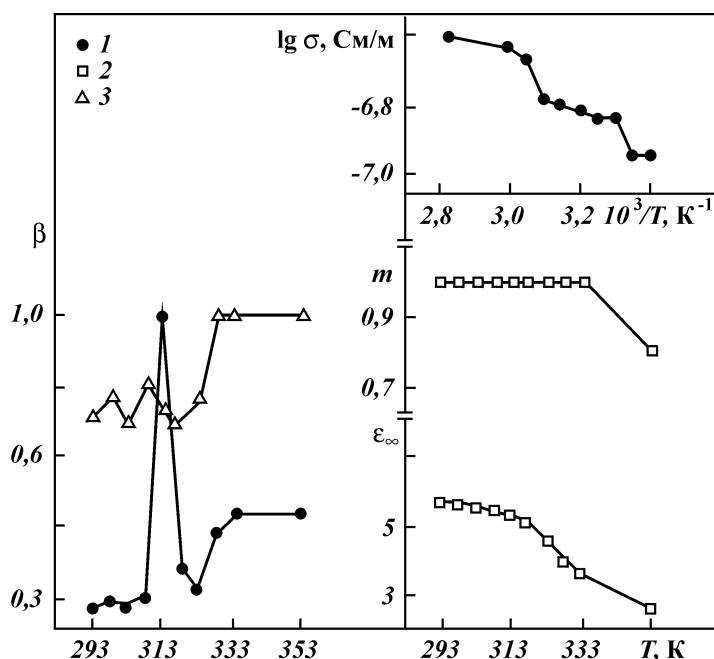


Рис. 7.30. Температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров, характеризующие релаксации в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения, после вытеснения из нее нефти водным раствором реагента ВФ СНО:
1, 2, 3 – соответственно вторая, четвертая и последняя релаксации в спектре

в однотипных фазах связанной воды, но более ярко выраженные.

На рис. 7.31 и 7.32 приведены температурные зависимости диэлектрических параметров, относящиеся к установленным релаксациям в измеренных в диапазоне частот от $2 \cdot 10$ до $3 \cdot 10^9$ Гц спектрах модели пласта C_{II} Арланского месторождения (порода ДП) после вытеснения из нее нефти водой. В модели пласта C_{II} нефтенасыщенность создана арланской нефтью. Температурные зависимости диэлектрических параметров имеют сходный вид с представленными для модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти водным раствором неонола АФ₉-12. Отличительной особенностью этих зависимостей является наличие на них экстремумов и перегибов в области пластовой температуры Арланского месторождения (297 К). Как и в случае приведенного примера, при температурах выше пластовой температуры

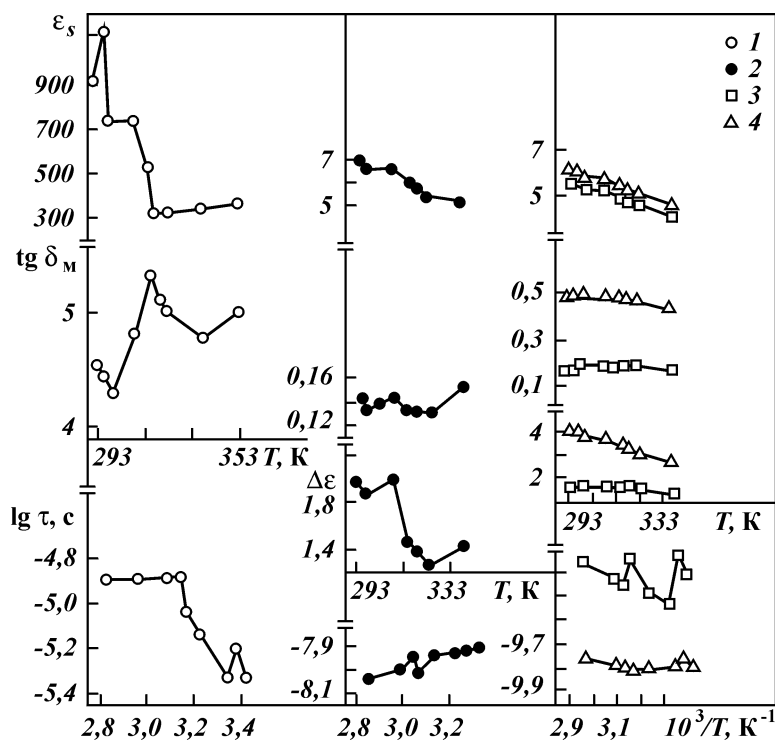
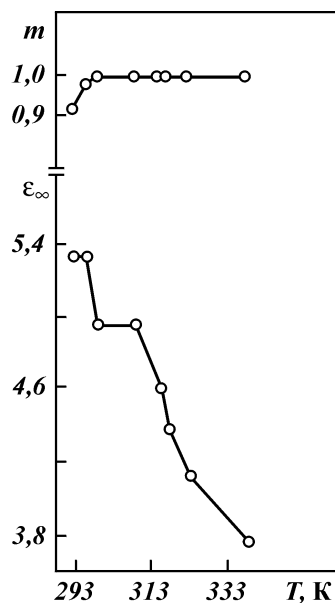


Рис. 7.31. Температурные зависимости диэлектрических параметров для модели пласта С_{II} Арланского месторождения (порода ДII) после вытеснения из нее нефти водой:
1, 2, 3, 4 – соответственно первая, вторая, третья и последняя релаксации в спектре

Добровольской площади (318 K) в фазах коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды, идентифицированных по выявленным в спектрах релаксациям, установлены соответственно явления расслоения на жидкую и твердую фазы и фазовые переходы высшего порядка.

Измеренные в диапазоне частот от $2 \cdot 10$ до $3 \cdot 10^9$ Гц температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров, характеризующие релаксации в спектрах моделей пласта С_{II} Арланского (рис. 7.33–7.36) и пластов Д_{1,2} Югомаш-Максимовского (рис. 7.37–7.41) месторождений после вытеснения из них нефти водой и растворами реагентов, изменяющих подвижность остаточной нефти и связанной воды, определены для сравнительно нешироких темпера-

Рис. 7.32. Температурные зависимости показателя m , высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ для четвертой релаксации в спектрах модели пласта C_{II} Арланского месторождения (порода ДП) после вытеснения из нее нефти водой



$\lg \sigma$, См/м

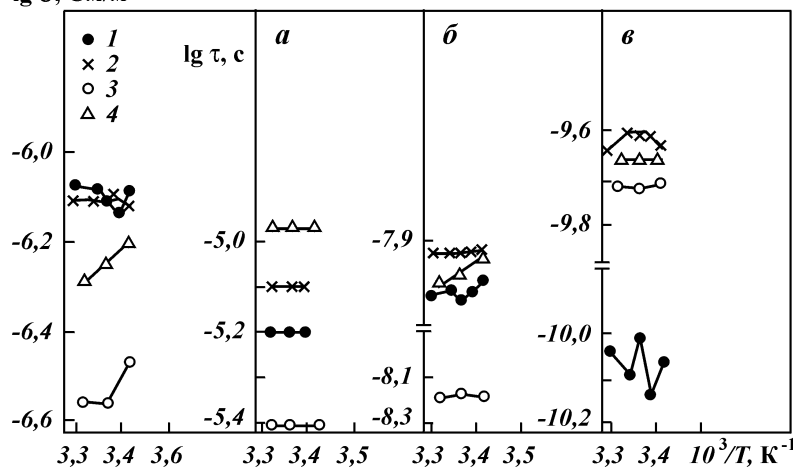


Рис. 7.33. Температурные зависимости удельной электропроводности σ на частоте $2 \cdot 10^5$ Гц и времени релаксации τ , характеризующие первую (\dagger), вторую (\cdot) и последнюю (\cdot) релаксации в спектрах модели пласта C_{II} Арланского месторождения, после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2 – смесь глицерин – вода (3:1); 3 – водный раствор хлорного железа и неонла АФ-9; 4 – раствор бутылкаучука в бензине

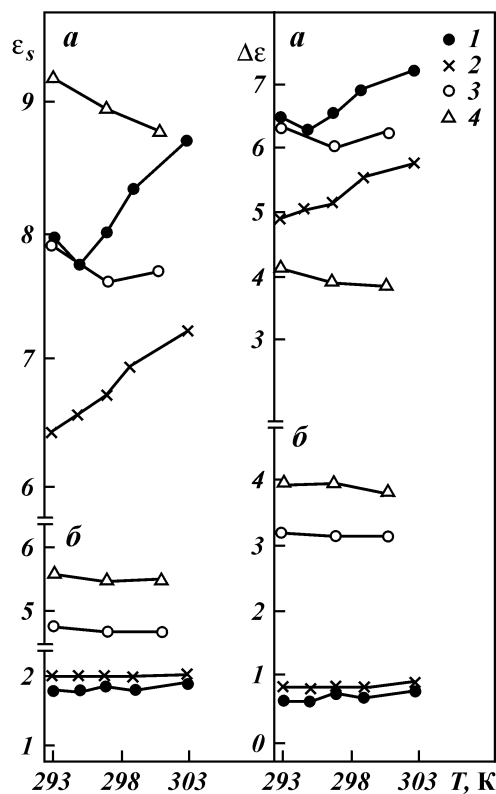


Рис. 7.34. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и диэлектрической дисперсии $\Delta\epsilon$, характеризующие вторую (τ_2) и последнюю (τ_3) релаксации в спектрах модели пласта C_{II} Арланского месторождения, после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2 – смесь глицерин – вода (3:1); 3 – водный раствор хлорного железа и неона АФ-9; 4 – раствор бутылкаучука в бензине

турных интервалов в областях пластовых температур этих месторождений (соответственно 297 и 313 К). Используемые в моделях горные породы отличаются по гидрофильности как между собой, так и от пород пласта D_1 Туймазинского, Уршакского месторождений и Добровольской площади. Ход температурных зависимостей диэлектрических параметров вблизи пластовых температур (перегибы, экстремумы) показывает на фазовые переходы в фазах остаточной нефти и связанной воды для всех исследованных систем. При температурах выше пластовой наблюдаются в фазах остаточной нефти начало (или склонность к нему) расслоения на жидкую и твердую фазы, а в фазах связанной воды – предрасположенность к фазовым переходам высшего порядка. Интенсивность этих явлений в значительной мере определяется типом горной породы модели пласта и природой вытесняющего агента.

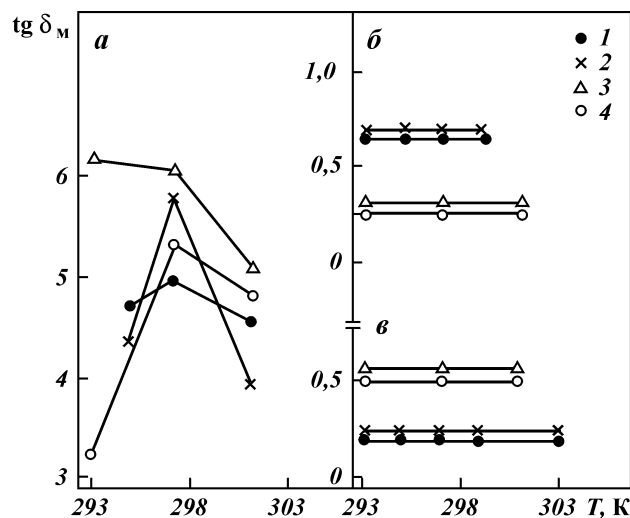


Рис. 7.35. Температурные зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$, характеризующие первую (Δ), вторую (\cdot) и последнюю (\circ) релаксации в спектрах модели пласта S_{II} Арланского месторождения, после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2 – смесь глицерин – вода (3:1); 3 – водный раствор хлорного железа и неонла АФ-9; 4 – раствор бутилкаучука в бензине

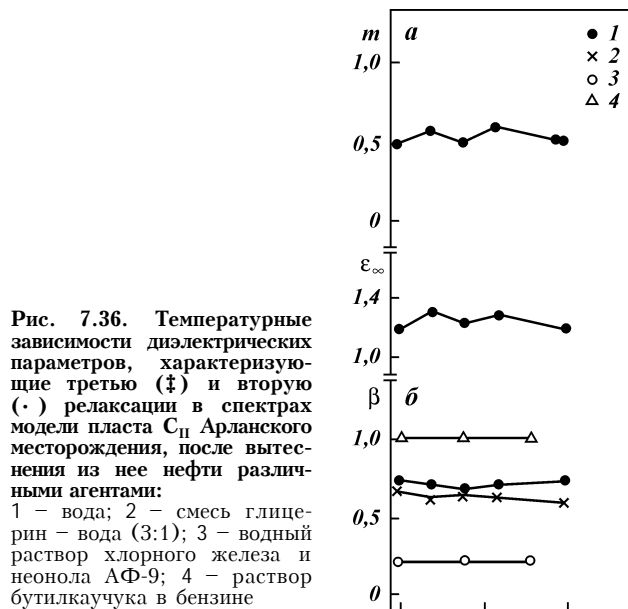


Рис. 7.36. Температурные зависимости диэлектрических параметров, характеризующие третью (Δ) и вторую (\cdot) релаксации в спектрах модели пласта S_{II} Арланского месторождения, после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2 – смесь глицерин – вода (3:1); 3 – водный раствор хлорного железа и неонла АФ-9; 4 – раствор бутилкаучука в бензине

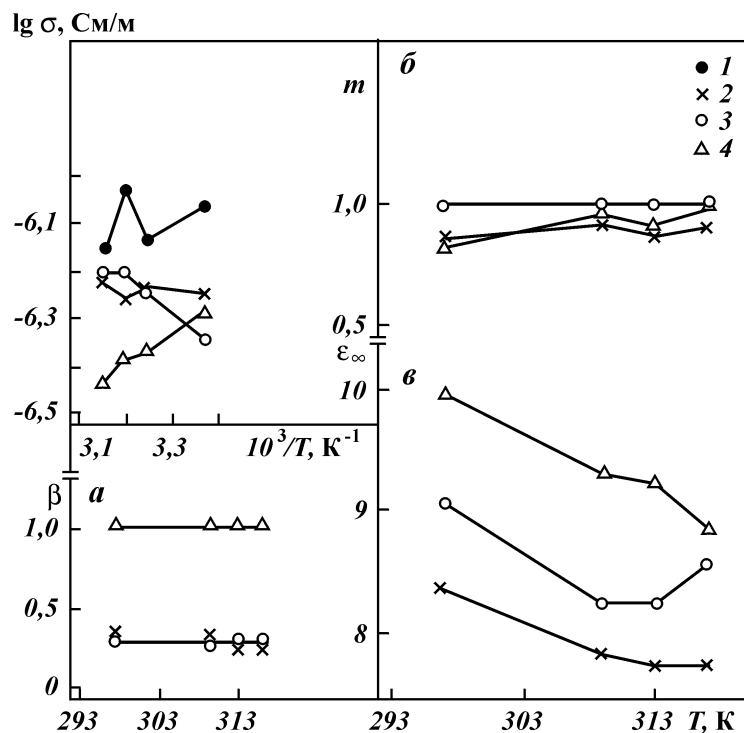


Рис. 7.37. Температурные зависимости удельной электропроводности σ на частоте $2 \cdot 10^5$ Гц и диэлектрических параметров, характеризующие вторую (β), четвертую (\cdot) и пятую (\cdot) релаксации в спектрах модели пластов $D_{1,2}$ Юго-маш-Максимовского месторождения (порода КМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2 – смесь глицерин – вода (3:1); 3 – водный раствор хлорного железа и неолола АФ-9; 4 – раствор бутылкаучука в бензине

Результаты приведенного анализа моделей остаточной нефти не противоречат результатам анализа термодинамической и агрегативной устойчивости коллоидных частиц, составляющих фазы пластовой нефти и связанной воды простых моделей остаточной нефти.

Наиболее общей закономерностью для исследованных дисперсных систем является склонность к фазовым переходам фаз пластовой нефти и связанной воды вблизи пластовой температуры. Наиболее вероятно, что пластовая температура для фаз флюидов, насыщающих продуктивный коллектор, отражает критическую точку растворения [78].

Рис. 7.38. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и диэлектрической дисперсии $\Delta\epsilon$, характеризующие вторую (§) и третью (•) релаксации в спектрах модели пластов $D_{1,2}$ Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2 – смесь глицерин – вода (3:1); 3 – водный раствор хлорного железа и неонла АФ-9; 4 – раствор бутылкаучука в бензине

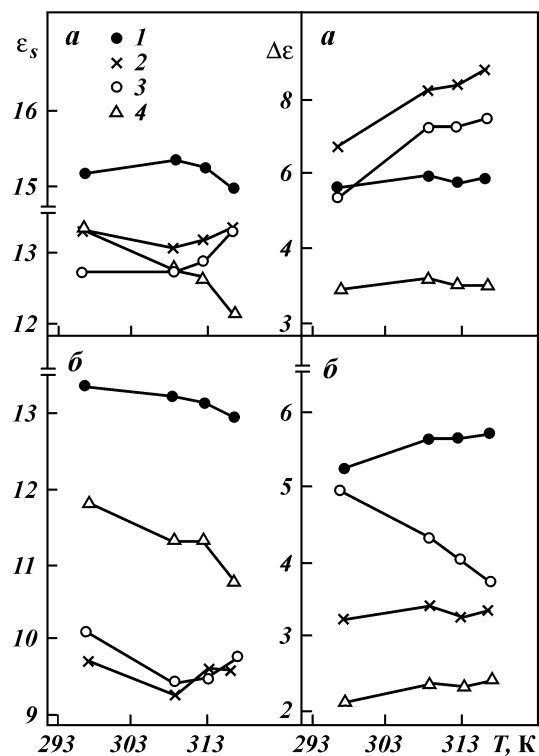
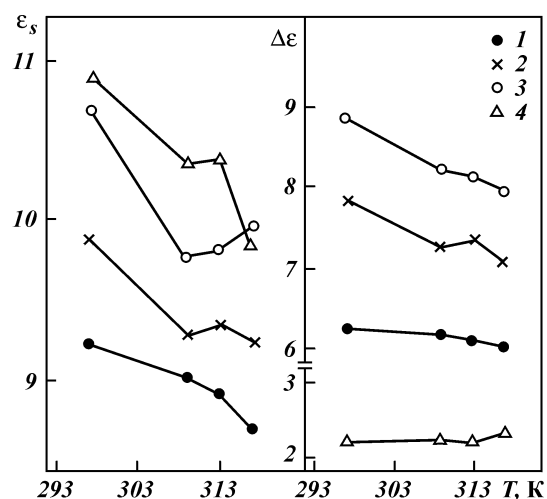


Рис. 7.39. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и диэлектрической дисперсии $\Delta\epsilon$, характеризующие последнюю релаксацию в спектрах модели пластов $D_{1,2}$ Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2 – смесь глицерин – вода (3:1); 3 – водный раствор хлорного железа и неонла АФ-9; 4 – раствор бутылкаучука в бензине



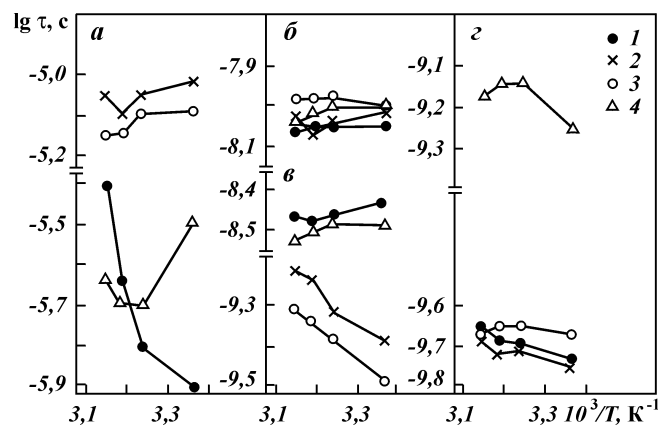


Рис. 7.40. Температурные зависимости времени релаксации τ , характеризующие первую (x), вторую (·), третью (.), последнюю (Δ) релаксации в спектрах модели пластов $D_{1,2}$ Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2 – смесь глицерин – вода (3:1); 3 – водный раствор хлорного железа и неонла АФ-9; 4 – раствор бутилкаучука в бензине

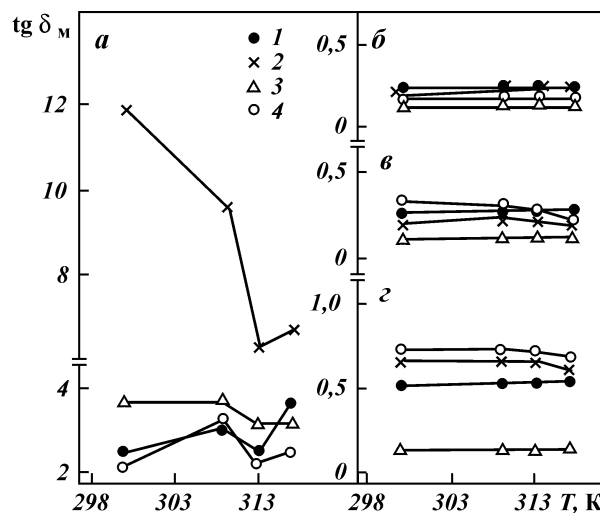


Рис. 7.41. Температурные зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$, характеризующие первую (x), вторую (·), третью (.), последнюю (Δ) релаксации в спектрах модели пластов $D_{1,2}$ Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ), после вытеснения из нее нефти различными агентами: 1 – вода; 2 – смесь глицерин – вода (3:1); 3 – водный раствор хлорного железа и неонла АФ-9; 4 – раствор бутилкаучука в бензине

7.1.3. Обоснование выбора диэлектрических параметров для оценки относительной нефтевытесняющей способности реагента и идентификации ФХ-процессов и фазовых переходов в пластовой нефти и вытесняющем агенте

Значение $\operatorname{tg} \delta$ определяется числом диполей, меняющих вращательную способность [94]. Диполями в остаточной нефти и связанной воде могут быть или полярные молекулы или коллоидные частицы [122]. В любом случае по изменению величины $\operatorname{tg} \delta$ можно оценить изменение числа коллоидных частиц определенного вида в моделях остаточной нефти.

Поскольку виды коллоидных частиц в моделях остаточной нефти и их местоположение в поровом пространстве горной породы (на поверхности поры или в ее объеме) известны, то используя правило аддитивности физических свойств фаз остаточной нефти и связанной воды, можно написать соотношения для определения максимума тангенса угла диэлектрических потерь фаз коллоидных частиц остаточной нефти $\operatorname{tg} \delta_{\text{мо}}$, отражаемых выявленными в спектре релаксациями [60, 75, 86, 87].

Для первой и последней релаксаций

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{мо}} = \operatorname{tg} \delta_{\text{mw}} - \operatorname{tg} \delta_{\text{м}}; \quad (7.1)$$

для второй релаксации

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{мо}} = \operatorname{tg} \delta_{\text{м}}; \quad (7.2)$$

для третьей и четвертой релаксации

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{мо}} = \operatorname{tg} \delta_{\text{mw}} + \operatorname{tg} \delta_{\text{моо}} - \operatorname{tg} \delta_{\text{м}}, \quad (7.3)$$

где $\operatorname{tg} \delta_{\text{м}}$ – максимум тангенса угла диэлектрических потерь, характеризующий релаксацию в спектре горной породы, после вытеснения из нее нефти водой или испытуемым агентом; $\operatorname{tg} \delta_{\text{mw}}$ – максимум тангенса угла диэлектрических потерь, характеризующий релаксацию в спектре сухой породы, насыщенной водой; $\operatorname{tg} \delta_{\text{моо}}$ – максимум тангенса угла диэлектрических потерь, характеризующий релаксацию в спектре сухой породы, насыщенной моделью нефти.

Вычисленные с использованием приведенных соотношений значения $\operatorname{tg} \delta_{\text{мо}}$, относящиеся к релаксациям в спектрах модели пласта Д₁ Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти различными агентами при пластовой температуре (318 К), представлены в табл. 7.16.

табл. 7.16

Величины $\operatorname{tg} \delta_{\text{мр}}$, характеризующие модель пласта Д₁ Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти различными агентами

Вытесняющий агент	Величина $\operatorname{tg} \delta_{\text{мо}}$			
	$\operatorname{tg} \delta_{\text{мо1}}$	$\operatorname{tg} \delta_{\text{мо2}}$	$\operatorname{tg} \delta_{\text{мо3}}$	$\operatorname{tg} \delta_{\text{мом}}$
Вода	11,5	0,087	0,23	0,21
Модель уршакской нефти	5,9	0,210	0,25	0,16
Бензин С2-80/120	1,7	0,098	0,15	0,05
Водноспиртовой раствор йода	-1,4	0,052	0,09	0,03
Водные растворы неонов:				
АФ ₉ -12	10,3	0,120	0,22	0,15
ОП-10	13,34	0,064	0,18	0,08

Для расчета параметра $\operatorname{tg} \delta_{\text{мо}}$ значения $\operatorname{tg} \delta_{\text{м}}$ взяты из табл. 7.2, 7.4 и 7.8, а величины $\operatorname{tg} \delta_{\text{моо}}$ и $\operatorname{tg} \delta_{\text{мв}}$, характеризующие туймазинский песчаник, насыщенный соответственно моделью уршакской нефти и водой, из рис. 6.8, 6.11, 6.22 и 6.24.

Величины $\operatorname{tg} \delta_{\text{мо1}}$, $\operatorname{tg} \delta_{\text{мо2}}$, $\operatorname{tg} \delta_{\text{мо3}}$ и $\operatorname{tg} \delta_{\text{мом}}$ контролируют число коллоидных частиц в фазах остаточной нефти, представленных молекулярными агрегатами соответственно ФПС, ТКГ, жидкокристаллическими и мицеллообразными. Данные параметры по отношению к аналогичным параметрам для случая вытеснения нефти водой изменяются в несколько раз. Особенно велики эти изменения для преимущественно вытесняющихся из горной породы коллоидных частиц нефти типа ФПС при вытеснении нефти эталонными агентами. Процессу вытеснения нефти из горной породы сопутствуют разнообразные ФХ-процессы и фазовые переходы в вытесняющем агенте и пластовой нефти типа перехода в них одних видов коллоидных частиц в другие виды. Это сопровождается значительными изменениями числа каких-либо видов коллоидных частиц остаточной нефти в сторону их увеличения. В свете изложенного, представляется возможность точной оценки относительной нефтевытесняющей способности изучаемого реагента и идентификации ФХ-процессов и фазовых переходов по параметру $\operatorname{tg} \delta_{\text{м}}$, характеризующему выявленные релаксации в диэлектрических спектрах модели пласта после вытеснения из нее нефти водой и испытуемым агентом при пластовой температуре.

7.2. ПЕСЧАНИКИ С ЕСТЕСТВЕННОЙ ВОДО- И НЕФТЕНАСЫЩЕННОСТЬЮ ПОСЛЕ ВЫТЕСНЕНИЯ ИЗ НИХ НЕФТИ ВОДОЙ И РАСТВОРАМИ РЕАГЕНТОВ

Для диэлектрических исследований были отобраны горные породы из продуктивного интервала пласта D_1 скважины 911 Уршакского месторождения. Были использованы также породы пласта D_1 Ташлиярской площади и пласта BC_{10} Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью. Данные породы после промывки дистиллированной водой и обезвоживания представляют из себя простейшие модели остаточной нефти и являются типичными диэлектриками ($\sigma < 10^{-8}$ См/м) [88]. Измеренные при пластовых температурах диэлектрические спектры простейших моделей остаточной нефти приведены на рис. 7.42–7.44.

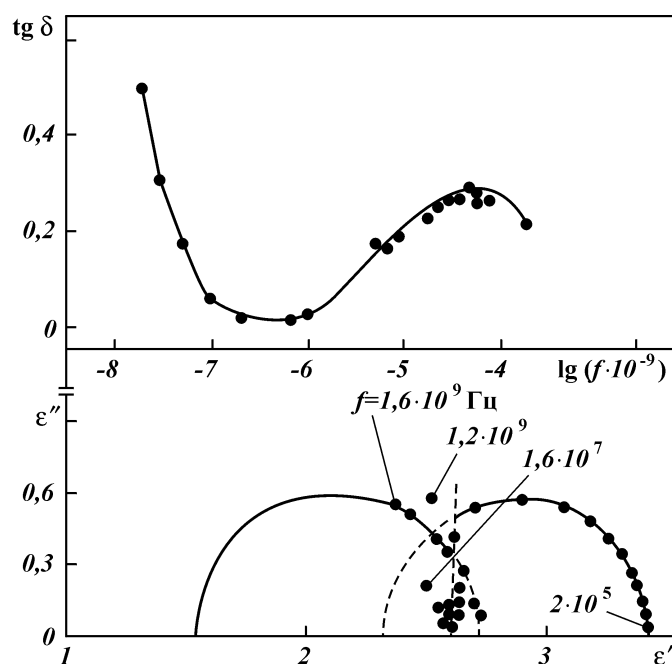


Рис. 7.42. Диэлектрические спектры при температуре 307 К модели пласта D_1 Ташлиярской площади с естественной водо- и нефтенасыщенностью после ее промывки и обезвоживания:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $1,6 \cdot 10^7$; $1 \cdot 10^9$ и $1,6 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей и последней релаксаций в спектре

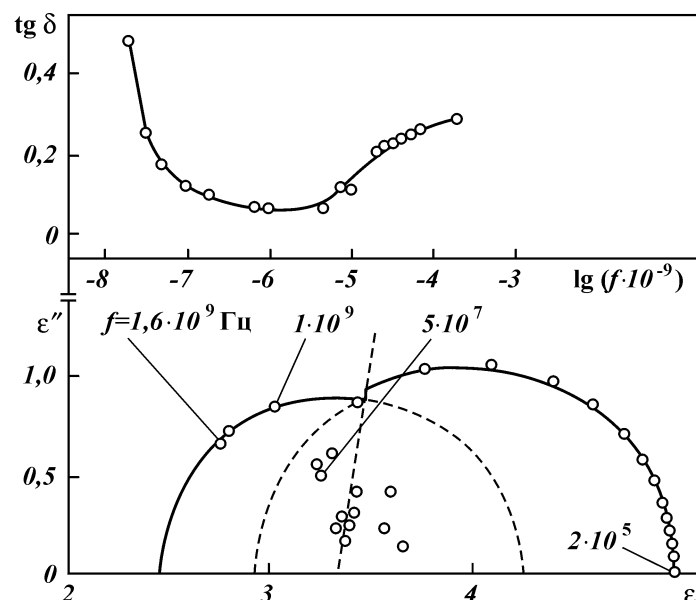


Рис. 7.43. Диэлектрические спектры при температуре 336 К модели пласта БС₁₀ Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после ее промывки и обезвоживания:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $5 \cdot 10^7$; $1 \cdot 10^9$ и $1,6 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей и последней релаксаций в спектре

В диапазоне частот электромагнитного поля от $2 \cdot 10$ до $3 \cdot 10^9$ Гц в этих спектрах установлены четыре перекрывающиеся релаксации. Сравнительно интенсивная первая релаксация формально определяется поляризацией поверхности раздела Максвелла – Вагнера (3.3) и отражает фазу коллоидных частиц остаточной нефти типа ФПС. Остальные релаксации описываются или формулой Дебая (3.2), или подчиняются правилу m -й степени (1.5). Релаксации дебаевского типа сравнимы по интенсивности с первой релаксацией.

Спектры ташлиярской и южно-сургутской моделей имеют сходный вид. Вторая релаксация в этих спектрах определяется фазой коллоидных частиц нефти типа твердокристаллических, третья – набором частиц нефти типа мицелл неонов (от палочкообразных до сферических, см. табл. 3.1) и последняя – частицами нефти типа сферических мицелл неонов. В спектре уршакской модели вторая и третья релаксация отражает фазы коллоидных частиц нефти типа набора мицелл неонов от пластинчатых до цилиндрических (см. табл. 3.1), а по-

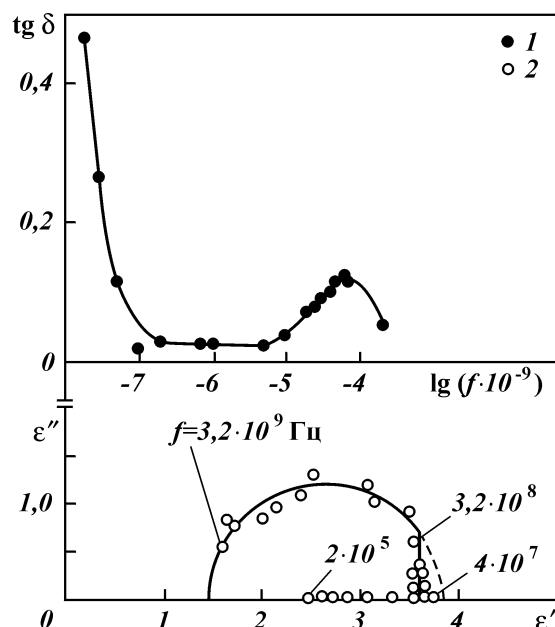


Рис. 7.44. Диэлектрические спектры модели пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после ее промывки и обезвоживания:
1, 2 – температура измерений спектров соответственно 296 и 318 К; $f = 2 \cdot 10^5$; $4 \cdot 10^7$; $3,2 \cdot 10^8$ и $3,2 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей и последней релаксаций в спектре

следняя – фазу частиц нефти типа сферических мицелл неонов.

На рис. 7.45–7.48 представлены спектры моделей пластов с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из них нефти различными агентами при пластовой температуре.

Измеренные в диапазоне частот от $2 \cdot 10$ до $2 \cdot 10^5$ Гц значения низкочастотной удельной электропроводности для данных систем удовлетворяют неравенству $10^{-6} < \sigma < 10^{-4}$ См/м, а параметр $\epsilon_s = (9,7 \div 12,3) \cdot 10^3$ [88]. Данные величины сопоставимы с аналогичными для моделей остаточной нефти на основе песчаников с искусственной водо- и нефтенасыщенностью. Поэтому высокоинтенсивная первая релаксация в спектрах исследуемых моделей представлена в координатах $\text{tg } \delta - \lg f$.

Определенные для этих моделей величины σ в диапазоне радиочастот лежат в пределах от 10^{-8} до 10^{-6} См/м, характерных для диэлектриков [89].

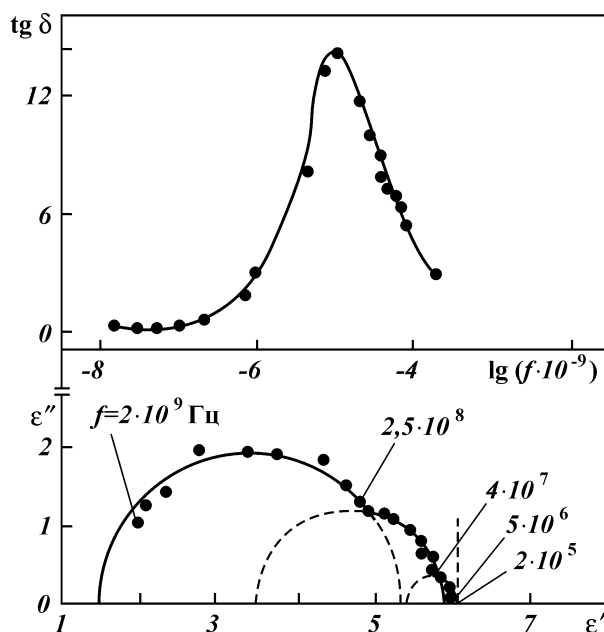


Рис. 7.45. Диэлектрические спектры модели пласта D_1 Ташлиарской площади с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из нее нефти водой при температуре 307 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $5 \cdot 10^6$; $4 \cdot 10^7$; $2,5 \cdot 10^8$ и $2 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой и последней релаксаций в спектре

В диапазоне частот от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц в спектрах моделей было выявлено от четырех до пяти релаксаций, за исключением модели пласта D_1 Уршакского месторождения после вытеснения из нее нефти водой (см. рис. 7.47). Здесь вторая релаксация имеет сложную структуру – дополнительно в нее входят три релаксации, подчиняющиеся правилу m -й степени, обусловленные коллоидными частицами нефти типа пластинчатых и палочкообразных мицелл неонолов (см. табл. 3.1). Подобная релаксация наблюдается в структуре второй релаксации в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти водой при температурах более высоких, чем пластовая температура Уршакского месторождения (см. рис. 7.1).

Выявленные в спектрах изучаемых моделей релаксации подчиняются соотношениям Дебая (3.2), Коула – Дэвидсона (3.1) и правилу m -й степени (1.5).

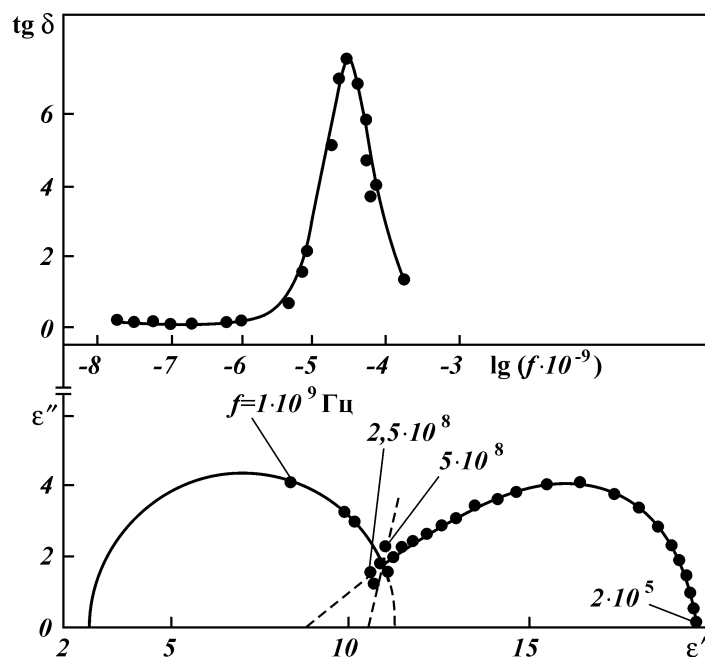


Рис. 7.46. Диэлектрические спектры модели пласта БС₁₀ Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из нее нефти водой при температуре 336 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $2,5 \cdot 10^8$; $5 \cdot 10^8$ и $1,6 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей и последней релаксаций в спектре

В спектрах всех исследованных систем первая релаксация определяется фазами коллоидных частиц остаточной нефти типа ФПС и связанной воды – типа НКМА.

В спектре ташлиярского песчаника (см. рис. 7.45) вторая, третья, четвертая и последняя релаксации отражают фазы коллоидных частиц соответственно молекулярных агрегатов остаточной нефти типа пластинчатых мицелл неонов (см. табл. 3.1), твердокристаллических агрегатов нефти на поверхности пор, мезофазу нефти и частицы граничного с поверхностью остаточной нефти слоя воды, мицеллообразных частиц нефти (типа сферических мицелл неонов) и фрагментов мономолекулярного слоя воды (МСВ) на поверхности породы.

По релаксациям, выявленным в спектре южно-сургутского песчаника (см. рис. 7.46), установлены: фаза коллоидных частиц типа ТКГ-частиц остаточной нефти на поверхности пор;

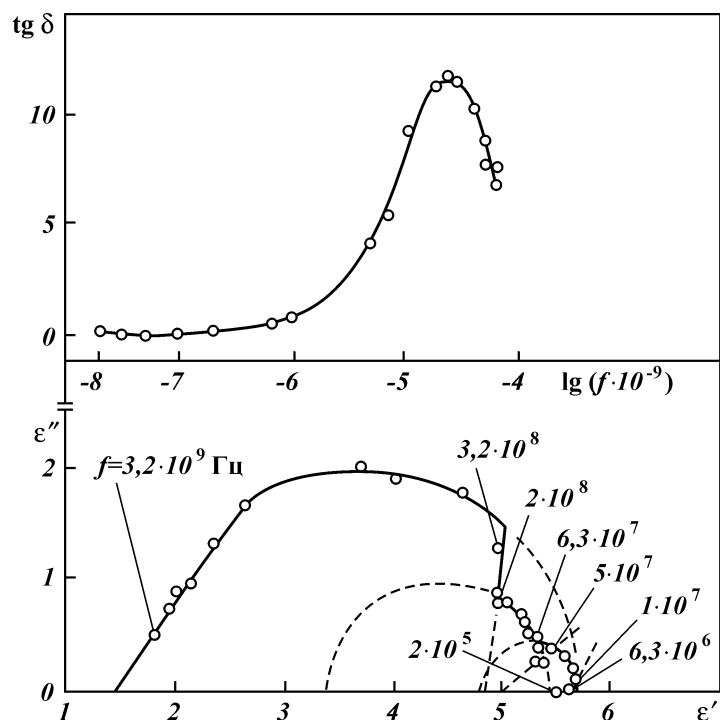


Рис. 7.47. Диэлектрические спектры модели пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из нее нефти водой при температуре 318 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $6,3 \cdot 10^6$; $1 \cdot 10^7$; $5 \cdot 10^7$; $6,3 \cdot 10^7$; $2 \cdot 10^8$; $3,2 \cdot 10^8$ и $3,2 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй, третьей, четвертой, пятой, шестой, седьмой и последней релаксаций в спектре

фаза частиц воды, адсорбированных на поверхности коллектора; фаза частиц нефти типа сферических мицелл неонолов и фаза фрагментов МСВ на поверхности породы.

В табл. 7.17 и 7.18 представлены величины времен релаксации τ_n и $\text{tg } \delta_{\text{мп}}$ для модели пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из нее нефти различными агентами при пластовой температуре (318 К).

Сопоставление интервалов частот релаксаций в спектре, аналитических соотношений, описывающих эти релаксации, и величин τ_n , характеризующих данные релаксации в спектре модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти водным раствором неонола

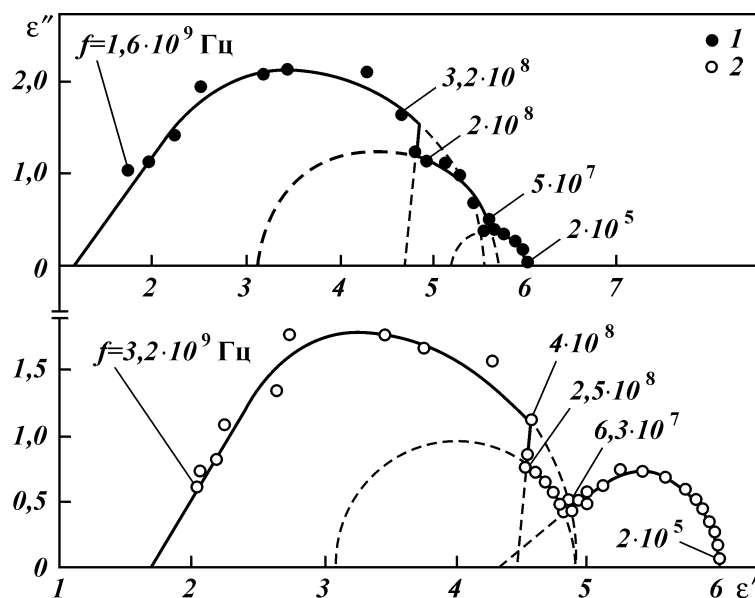


Рис. 7.48. Диэлектрические спектры моделей пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из них нефти водными растворами реагентов АФ₉-12 (1) и СНО-Глиф (2) при температуре 318 К:
 f – значения граничных частот для второй, третьей, четвертой и последней релаксаций в спектре

АФ₉-12 (см. рис. 7.3 и табл. 7.7) с аналогичными характеристиками для модели пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из нее нефти водными растворами реагентов АФ₉-12 и СНО-Глиф (см. рис. 7.48 и табл. 7.17) показывает, что в сравниваемых моделях остаточной нефти содержатся однотипные коллоидные частицы остаточной нефти и связанной воды. Исключение составляет вторая релаксация в спектрах моделей после

Таблица 7.17

Величины τ_n , характеризующие модель пласта D_1 Уршакского месторождения после вытеснения из нее нефти водой и водными растворами реагентов

Вытесняющий агент или реагент	Время релаксации τ_n , нс			
	τ_1	τ_2	τ_3	τ_m
Вода	6369	4,573	0,4375	0,2523
Неонол АФ ₉ -12	15924	6,051	0,541	0,3200
Комплексон СНО-Глиф	15924	13,552	0,3213	0,1840

Таблица 7.18

Величины $\text{tg } \delta_{\text{мп}}$, характеризующие модель пласта D_1 Уршакского месторождения после вытеснения из нее нефти водой и водными растворами реагентов

Вытесняющий агент или реагент	Величина $\text{tg } \delta_{\text{мп}}$			
	$\text{tg } \delta_{\text{м1}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м2}}$	$\text{tg } \delta_{\text{м3}}$	$\text{tg } \delta_{\text{мм}}$
Вода	11,8	0,085	0,25	0,58
Неонол АФ ₉ -12	11,5	0,082	0,29	0,63
Комплексон СНО-Глиф	13,5	0,132	0,229	0,544

вытеснения из них нефти водным раствором неонола АФ₉-12. В одном случае (см. рис. 7.3) она отражает фазу ТКГ-частиц остаточной нефти, в другом (см. рис. 7.48) – фазу твердокристаллических коллоидных частиц этой нефти.

7.2.1. Агрегативная устойчивость коллоидных частиц типа ФПС и НКМА в моделях остаточной нефти на основе уршакского песчаника с естественной водо- и нефтенасыщенностью

Представленные на рис. 7.49–7.52 температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров, относящиеся к первой релаксации в спектрах простейшей модели остаточной нефти, сухого уршакского песчаника, насыщенного водой (простая модель остаточной нефти), модели пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из нее нефти водой, водными растворами реагентов АФ₉-12 и СНО-Глиф, характеризуются перегибами и экстремумами в областях температур 303, 318 и 333 К. Такой ход зависимостей свидетельствует о фазовых переходах в фазах коллоидных частиц пластовых флюидов типа ФПС и НКМА.

Отвечающим за агрегативную устойчивость коллоидных частиц остаточной нефти типа ФПС и изменение их числа зависимостям $\tau(i)$ и $\text{tg } \delta_{\text{м}}(i)$ для простейшей модели остаточной нефти (см. рис. 7.51 и 7.52) наиболее близки аналогичные зависимости для простых моделей остаточной нефти, представленных туймазинским и уршакским песчаниками, насыщенными моделью уршакской нефти (см. рис. 6.8). В отличие от названных простых моделей, где при температурах выше пластовой температуры Уршакского месторождения начинается расслоение фазы ФПС на жидкую и твердую фазы, в простейшей модели в интервале температур от 343 до 353 К про-

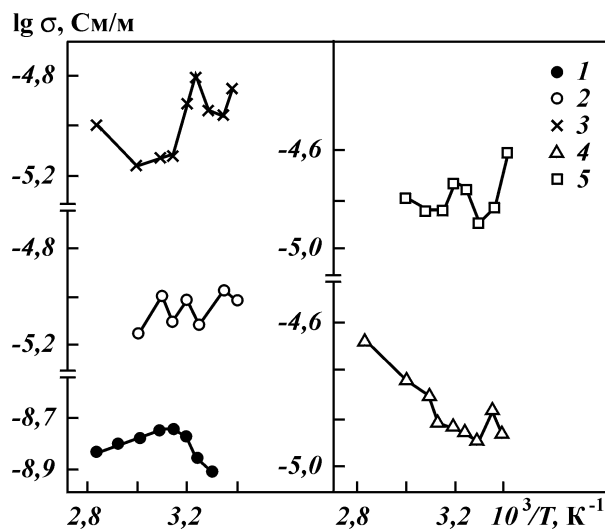


Рис. 7.49. Температурные зависимости удельной электропроводности σ , характеризующие первую релаксацию в спектрах моделей пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью, после вытеснения из них нефти различными агентами: 1 – модель после промывки и обезвоживания; 2 – сухая модель, насыщенная водой; 3 – вода; 4, 5 – водные растворы реагентов соответственно АФ₉-12 и СНО-Глиф

исходит выделение твердой фазы из фазы ФПС. Это подтверждается результатом анализа термодинамической устойчивости частиц типа ФПС по зависимости $\epsilon_s(i)$ (см. рис.7.50).

Зависимости $\tau(i)$ и $\text{tg } \delta_m(i)$ для простой модели остаточной нефти (см. рис. 7.51 и 7.52) имеют сходный вид с идентичными зависимостями для сухих туймазинского и уршакского песчаников, насыщенных водой (см. рис. 6.22 и 6.23). Результаты анализа агрегативной устойчивости коллоидных частиц связанной воды типа НКМА в исследуемой модели и изменений их числа свидетельствуют о начале выделения фазы свободной воды из фазы НКМА при температурах выше 343 К.

Для модели пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из нее нефти водой и водными растворами реагентов АФ₉-12 и СНО-Глиф (см. рис. 7.51 и 7.52) отмечается сходство температурных зависимостей τ и $\text{tg } \delta_m$ с аналогичными зависимостями для модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти водой и водным раствором неона АФ₉-12 (см. рис. 7.16 и 7.17). Модели остаточной нефти

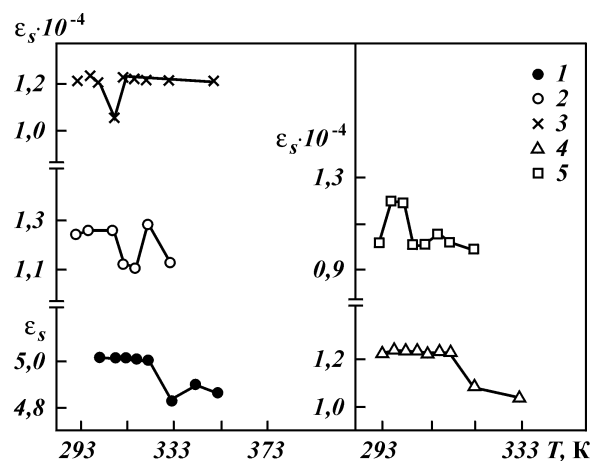


Рис. 7.50. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , характеризующие первую релаксацию в спектрах моделей пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью, после вытеснения из них нефти различными агентами:

1 – модель после промывки и обезвоживания; 2 – сухая модель, насыщенная водой; 3 – вода; 4, 5 – водные растворы реагентов соответственно АФ₉-12 и СНО-Глиф

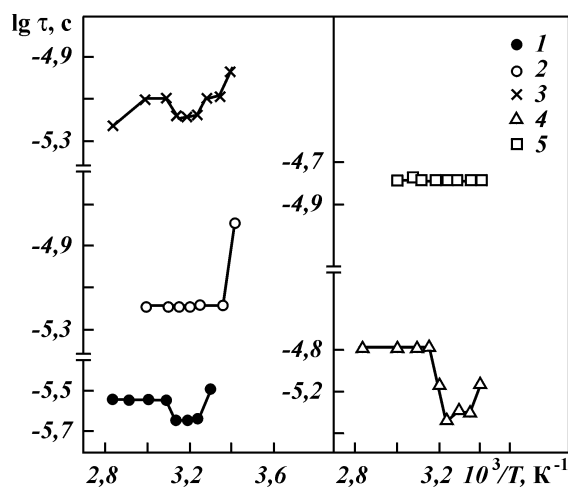


Рис. 7.51. Температурные зависимости времени релаксации τ , характеризующие первую релаксацию в спектрах моделей пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью, после вытеснения из них нефти различными агентами:

1 – модель после промывки и обезвоживания; 2 – сухая модель, насыщенная водой; 3 – вода; 4, 5 – водные растворы реагентов соответственно АФ₉-12 и СНО-Глиф

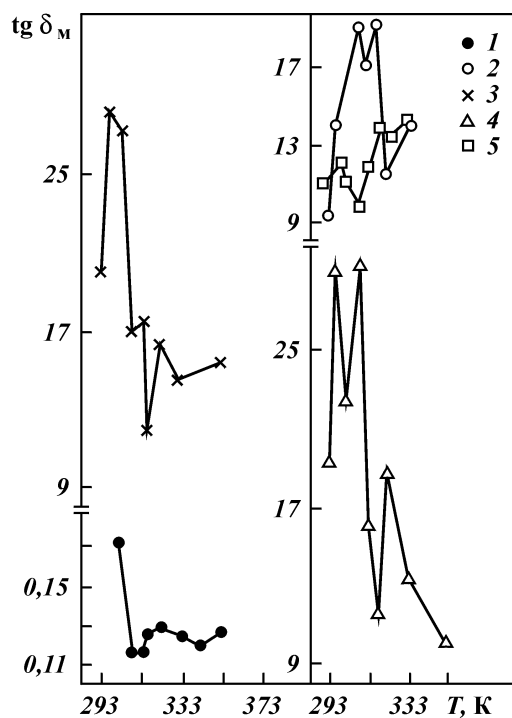


Рис. 7.52. Температурные зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$, характеризующие первую релаксацию в спектрах моделей пласта Д₄ Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью, после вытеснения из них нефти различными агентами: 1 – модель после промывки и обезвоживания; 2 – сухая модель, насыщенная водой; 3 – вода; 4, 5 – водные растворы реагентов соответственно АФ₉-12 и СНО-Глиф

в обоих случаях характеризуются выделением твердой фазы из фазы ФПС остаточной нефти при температурах выше 333 К и фазы свободной воды из фазы НКМА связанной воды в области температур 343–353 К.

7.2.2. Термодинамическая и агрегативная устойчивость идентифицируемых в диапазоне радиочастот коллоидных частиц пластовых флюидов

Приведенные на рис. 7.53–7.59 температурные зависимости удельной электропроводности σ и диэлектрических параметров, характеризующие релаксации, выявленные в измеренных

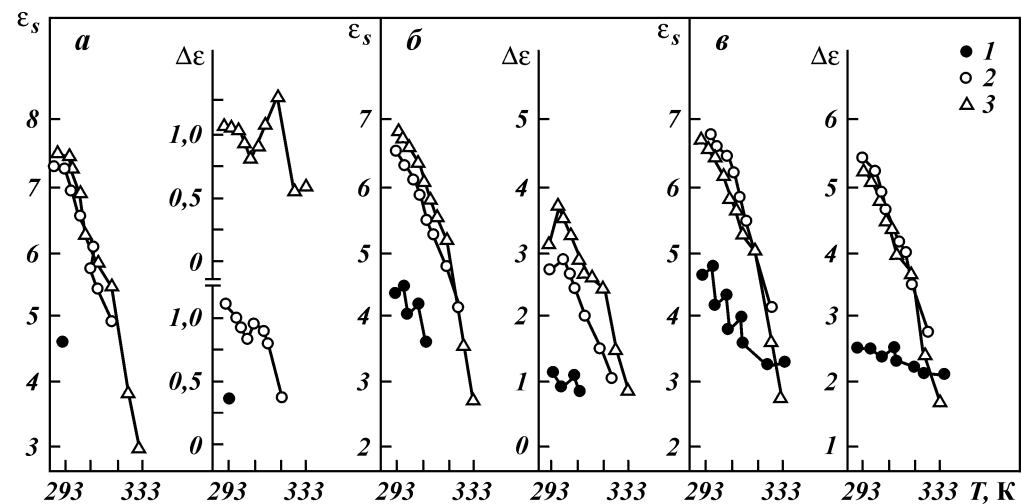


Рис. 7.53. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и диэлектрической дисперсии $\Delta\epsilon$, характеризующие вторую (\dagger), третью (\cdot) и последнюю (\circ) релаксации в спектрах моделей пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью, после вытеснения из них нефти различными агентами: 1 – модель после промывки и обезвоживания; 2 – вода; 3 – водный раствор неонола АФ₉-12

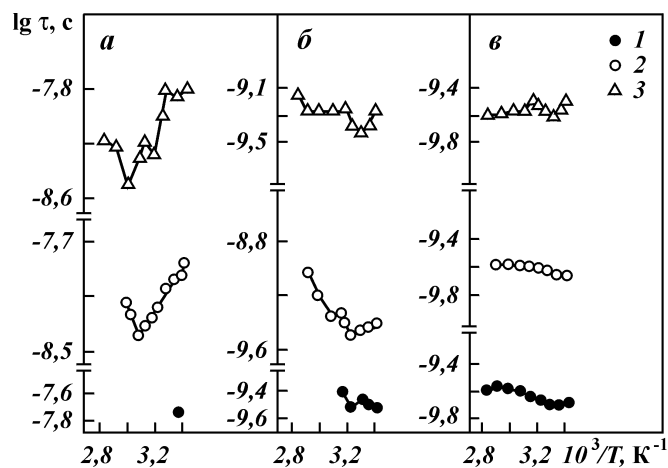


Рис. 7.54. Температурные зависимости времени релаксации τ , характеризующие вторую (Δ), третью (\circ) и последнюю (\bullet) релаксации в спектрах моделей пласта Д₁ Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью, после вытеснения из них нефти различными агентами: 1 – модель после промывки и обезвоживания; 2 – вода; 3 – водный раствор неонола АФ₉-12

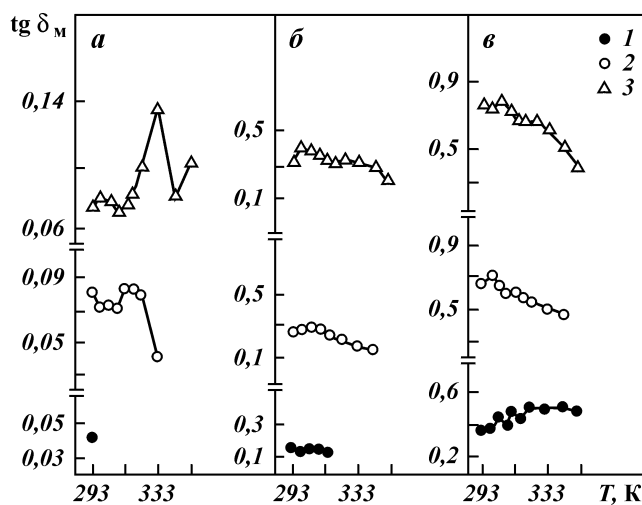


Рис. 7.55. Температурные зависимости максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$, характеризующие вторую (Δ), третью (\circ) и последнюю (\bullet) релаксации в спектрах моделей пласта Д₁ Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью, после вытеснения из них нефти различными агентами: 1 – модель после промывки и обезвоживания; 2 – вода; 3 – водный раствор неонола АФ₉-12

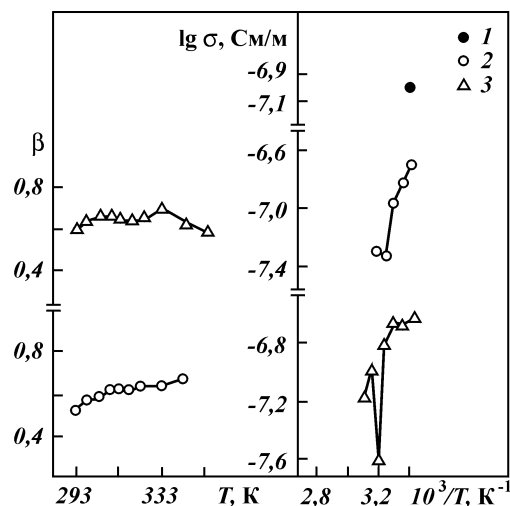


Рис. 7.56. Температурные зависимости параметра асимметрии β и удельной электропроводности σ , характеризующие релаксации в спектрах моделей пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью, после вытеснения из них нефти различными агентами: 1 – модель после ее промывки и обезвоживания; 2, 3 – последняя в спектре релаксация, вытеснение соответственно водой и водным раствором неонала АФ₉-12

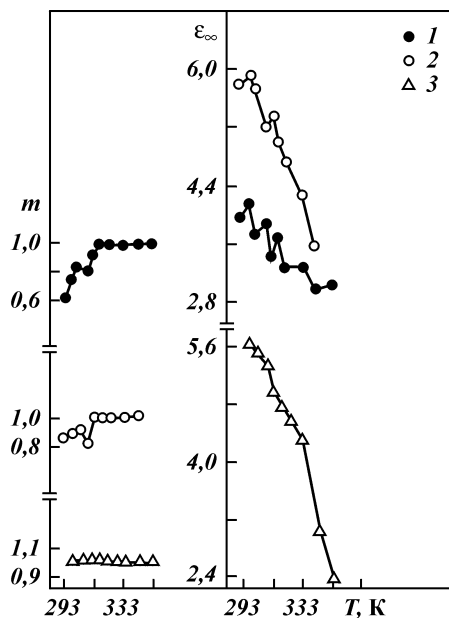


Рис. 7.57. Температурные зависимости показателя m и высокочастотной диэлектрической проницаемости σ , характеризующие релаксации в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после ее промывки и обезвоживания, в следующих частотных интервалах: 1 – $\Delta f = (6,3 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^8) \pm 3,6 \cdot 10^8$ Гц; 2 – $\Delta f = 2 \cdot 10^8 \pm 3,6 \cdot 10^8$ Гц; 3 – $\Delta f = (1,6 \cdot 2,6) \cdot 10^8 \pm (3,2 \cdot 3,6) \cdot 10^8$ Гц

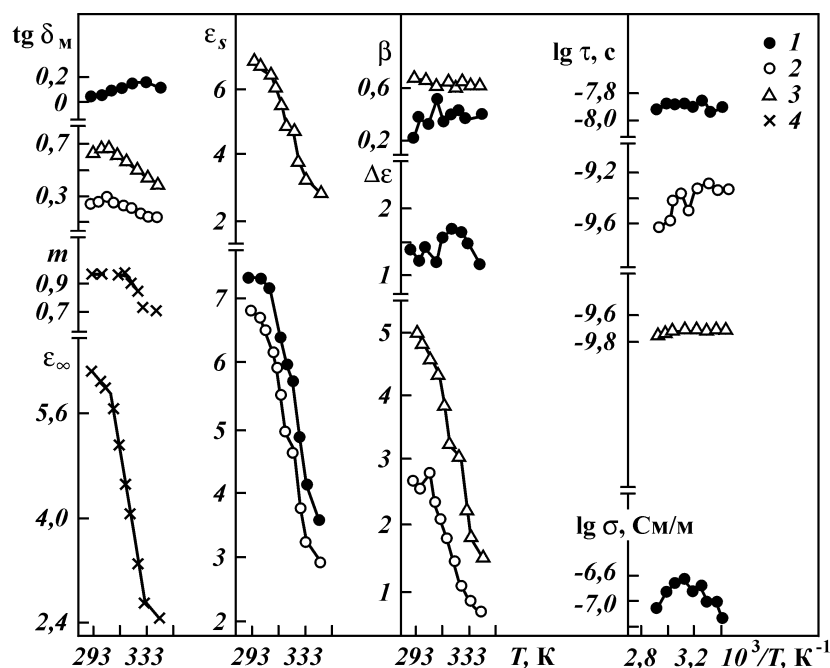


Рис. 7.58. Температурные зависимости диэлектрических параметров и удельной электропроводности σ , характеризующие релаксации в спектрах модели пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью, после вытеснения из нее нефти раствором комплексона СНО-Глиф: 1, 2, 3, 4 – соответственно первая, вторая, третья, последняя и четвертая релаксации в спектре

в диапазоне радиочастот от $2 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^9$ Гц диэлектрических спектрах простейшей модели остаточной нефти, насыщенного водой сухого уршакского песчаника (простая модель остаточной нефти), модели пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из нее нефти водой и водными растворами реагентов АФ₉-12 и СНО-Глиф, имеют перегибы и экстремумы в областях температур 303, 318 и 333 К. Подобный ход зависимостей предполагает фазовые переходы в фазах коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды, отражаемых установленными в спектре релаксациями.

Как по видам коллоидных частиц остаточной нефти, так и по ходу зависимостей $\varepsilon_s(T)$; $\Delta\varepsilon(T)$; $\varepsilon_\infty(T)$; $\tau(T)$; $m(T)$ и $\text{tg } \delta_m(f)$, отражающих соответственно термодинамическую, агрегативную устойчивость данных частиц нефти и изменение их

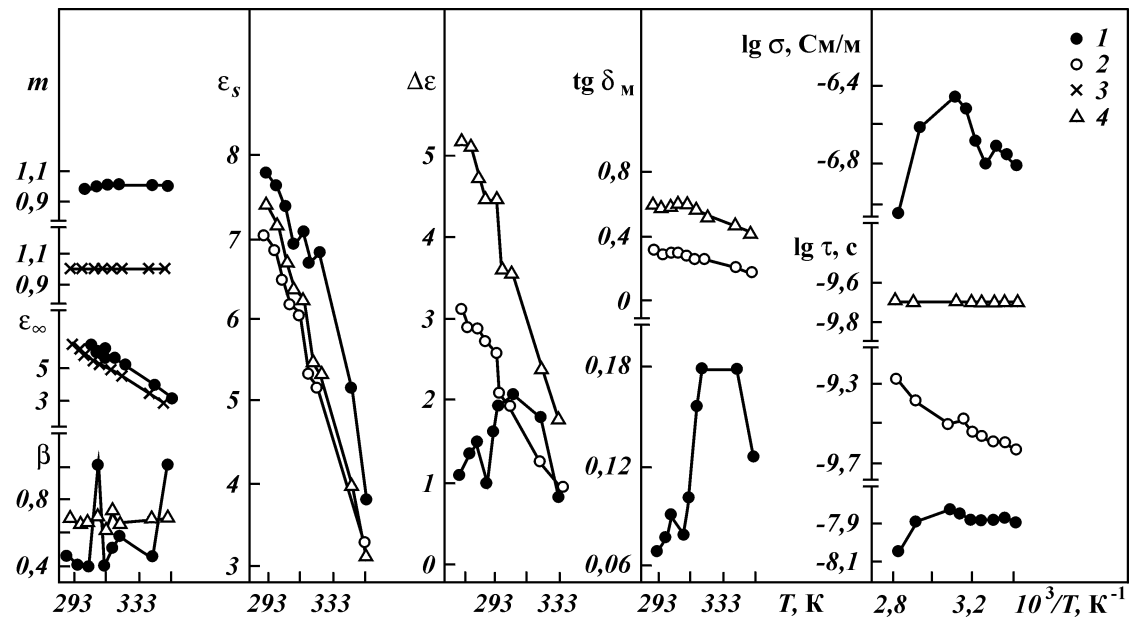


Рис. 7.59. Температурные зависимости диэлектрических параметров и удельной электропроводности σ , характеризующие вторую (1), третью (2), четвертую (3) и последнюю (4) релаксации в спектрах сухой модели пласта D_1 Уршакского месторождения, насыщенной водой

числа, к простейшей модели остаточной нефти (см. рис. 7.53 – 7.55, 7.57) наиболее близка аналогичная модель, представленная сухим туймазинским песчаником (см. рис. 5.13).

Для простой модели остаточной нефти (см. рис. 7.59) температурные зависимости ϵ_s , $\Delta\epsilon$, τ и $\operatorname{tg} \delta_m$ характеризуются наибольшим сходством с идентичными для аналогичной модели – сухого туймазинского песчаника, насыщенного водой (см. рис. 6.24).

Относящиеся к модели пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из нее нефти водой, водными растворами реагентов АФ₉-12 и СНО-Глиф температурные зависимости ϵ_s , $\Delta\epsilon$, τ и $\operatorname{tg} \delta_m$ (см. рис. 7.53–7.55, 7.58), имеют сходный вид с аналогичными зависимостями для модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из нее нефти водным раствором неонола АФ₉-12 (см. рис. 7.20, 7.22 – 7.24). Вместе с тем, на данных зависимостях отмечаются различия, особенно в области пластовой температуры. Они обусловлены разной интенсивностью фазовых переходов в однотипных моделях пласта с искусственной и естественной водо- и нефтенасыщенностью. В полной мере это относится и к адсорбции реагента АФ₉-12 на поверхности порового пространства (существует точка зрения – ФХ-процесс адсорбции реагента сходен с фазовым переходом).

Сопоставление величин τ_n , характеризующих модели пласта D_1 Уршакского месторождения с искусственной и естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из них нефти водным раствором неонола АФ₉-12 (см. табл. 7.7 и 7.17), дает следующий результат. Степень агрегативной устойчивости коллоидных частиц связанной воды и остаточной нефти типа НКМА и ФПС является одинаковой для обеих моделей, значительно меньше для ТКГ-частиц остаточной нефти в модели с естественной водо- и нефтенасыщенностью. Данная модель характеризуется более высокой степенью агрегативной устойчивости коллоидных частиц связанной воды и остаточной нефти, определяемых по третьей и последней релаксациям в спектрах.

На примере модели пласта D_1 Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью и модели пласта D_1 Уршакского месторождения (порода ТМ) после вытеснения из них нефти водным раствором реагента АФ₉-12 показано подобие на качественном уровне термодинамической и агрегативной устойчивости коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды в моделях пласта с естественной и искусст-

венной водо- и нефтенасыщенностью, при отсутствии полного подобия.

Поскольку существует взаимосвязь между термодинамической, агрегативной устойчивостью коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды и способностью реагентов вытеснять различные виды коллоидных частиц пластовой нефти, что сопровождается ФХ-процессами и фазовыми переходами, то возникает необходимость исследования такой взаимосвязи при вытеснении нефти из моделей пласта с естественной и искусственной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения нефти из них раствором реагента. Рассмотренные модели пласта были использованы для установления такой взаимосвязи между агрегативной устойчивостью коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды и способностью водного раствора АФ₉-12 вытеснять различные виды коллоидных частиц нефти в этих моделях. Вычисленные по соотношениям (7.1) – (7.3) величины $\text{tg } \delta_{\text{мо}}$, контролирующие число коллоидных частиц в фазах остаточной нефти модели пласта с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из нее нефти различными агентами при пластовой температуре (318 К), приведены в табл. 7.19.

Для определения значений $\text{tg } \delta_{\text{мо}}$ использованы измеренные при температуре 318 К параметры: $\text{tg } \delta_{\text{м}}$ (см. табл. 7.18); $\text{tg } \delta_{\text{mw}}$ (см. рис. 7.52 и 7.59); $\text{tg } \delta_{\text{моо}}$ (см. рис. 7.52 и 7.55). Поскольку вторая и третья релаксации в спектре простейшей модели остаточной нефти подчиняются правилу m -й степени (см. рис. 7.19), то для расчетов параметра $\text{tg } \delta_{\text{мо}}$ для данных релаксаций взято значение $\text{tg } \delta_{\text{моо}} = 0,04$, характеризующее тангенс угла диэлектрических потерь сухих песчаников в диапазоне высоких частот электромагнитного поля [112].

При интерпретации результатов исследований использованы данные по параметрам τ_n , несущим информацию о степени

табл. 7.19

Величины $\text{tg } \delta_{\text{мо}}$, характеризующие модель пласта Д₁ Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из нее нефти различными агентами

Вытесняющий агент	Величина $\text{tg } \delta_{\text{мо}}$			
	$\text{tg } \delta_{\text{мо1}}$	$\text{tg } \delta_{\text{мо2}}$	$\text{tg } \delta_{\text{мо3}}$	$\text{tg } \delta_{\text{мом}}$
Вода	7,2	0,085	0,03	–0,03
Водные растворы реагентов:				
неонол АФ ₉ -12	7,5	0,082	–0,01	–0,08
комплексон	5,5	0,132	0,051	0,006
СНО-Глиф				

агрегативной устойчивости коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды (см. табл. 7.7 и 7.17), и по значениям $\text{tg } \delta_{\text{мо}}$ (см. табл. 7.16 и 7.19).

При одинаковой степени агрегативной устойчивости коллоидных частиц типа НКМА и ФПС в обоих моделях, вытесняющая способность раствора АФ₉-12 для частиц пластовой нефти типа ФПС несколько выше в случае модели с естественной водо- и нефтенасыщенностью. Данная модель характеризуется заметно меньшей степенью агрегативной устойчивости ТКГ-частиц нефти и более высокой вытесняющей способностью раствора неонола АФ₉-12 для них. Поскольку частицы ТКГ непосредственно контактируют с поверхностью пор породы, то следует ожидать заметной адсорбции реагента АФ₉-12 на поверхности породы модели пласта Д₁ Уршакского месторождения (порода ТМ). Коллоидные частицы остаточной нефти и связанной воды, определяемые третьей и последней релаксациями в спектре, имеют более высокую степень агрегативной устойчивости в случае модели пласта с естественной водо- и нефтенасыщенностью. По отношению к коллоидным частицам пластовой нефти, относящимся к указанным релаксациям в спектре этой модели, раствор неонола АФ₉-12 обладает более высокой вытесняющей способностью. Результаты анализа свидетельствуют о том, что исследуемая взаимосвязь в значительной мере определяется фактором вида коллоидных частиц пластовых флюидов.

7.2.3. Обоснование выбора диэлектрических параметров для оценки изменений физико-механических свойств остаточной нефти и связанной воды после воздействия на модель пласта реагентом

Хорошо известное соотношение (1.10) устанавливает связь между временем релаксации τ и вязкостью среды, окружающей коллоидную частицу. Представленные времена релаксации τ_n (см. табл. 7.1, 7.3, 7.5, 7.7, 7.9, 7.12, 7.13 и 7.17) характеризуют в пластовых условиях различные виды коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды в отражающих различные геолого-физические условия песчанниковых коллекторов нефти моделях пластов с искусственной и естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из них нефти как водой, так и разнообразными реагентами, растворами реагентов и их композиций. Параметры τ_n для однотипных коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды, относящиеся к моделям

пластов после вытеснения из них нефти испытанными агентами, по отношению к аналогичным параметрам для случая вытеснения нефти водой, изменяются как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Амплитуда таких изменений колеблется от нулевой до значительной. Следовательно, с учетом соотношения (1.10), представляется возможность проводить оценку изменения важного физико-механического свойства – вязкости (микровязкости) среды, окружающей коллоидные частицы остаточной нефти и связанной воды в модели пласта после вытеснения из нее нефти водой и изучаемым агентом при пластовой температуре, по динамическому параметру – времени релаксации τ .

При рассмотрении вопроса об изменении физико-механических свойств остаточной нефти и связанной воды после воздействия на модель пласта реагентом информацией по параметру τ для коллоидных частиц нефти типа твердокристаллических (или ТКГ-частиц) можно пренебречь. Такие частицы содержатся в пластовой нефти в незначительном количестве, а представляемая ими фаза остаточной нефти относится к неизвлекаемым, вследствие ее аномальных физико-механических свойств [75, 98]. Вне данного анализа остаются и фазы коллоидных частиц связанной воды и остаточной нефти, релаксации которых в диэлектрическом спектре подчиняются правилу m -й степени (1.5), поскольку параметр τ не входит в явном виде в уравнение (1.5), т.е. экспериментально не определяется.

Поскольку точно не известно, какие виды коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды входят в подвижные составляющие данных флюидов, по результатам анализа информации по параметру τ можно сделать только одно заключение: изменяются или не изменяются физико-механические свойства остаточной нефти и связанной воды в результате воздействия на модель пласта реагентом [61].

Глава 8

ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РЕАГЕНТА, ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФХ-ПРОЦЕССОВ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПЛАСТОВОЙ НЕФТИ И ВЫТЕСНЯЮЩЕМ АГЕНТЕ И ИЗМЕНЕНИЙ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОСТАТОЧНОЙ НЕФТИ И СВЯЗАННОЙ ВОДЫ¹

Созданная база экспериментальных данных по диэлектрическим параметрам – максимуму тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta_m$ и времени релаксации τ для моделей пластов, отражающих разнообразные геолого-физические условия продуктивных коллекторов после вытеснения из них нефти как водой, так и различными вытесняющими агентами, и проведенное физическое обоснование этих параметров, делают возможным определение в пластовых условиях относительной нефтевытесняющей способности реагента, установление ФХ-процессов и фазовых переходов в пластовой нефти и вытесняющем агенте и изменений физико-механических свойств остаточной нефти и связанной воды в результате воздействия на модель пласта реагентом [36, 60, 61, 73–75, 78, 97].

8.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ, ФХ-ПРОЦЕССОВ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Мерой способности испытуемого реагента вытеснять из нефтяного коллектора коллоидные частицы пластовой нефти определенного вида является разница числа коллоидных частиц

¹Глава составлена совместно с А.С. Мухутдиновой.

остаточной нефти данного вида после воздействия на модель пласта водой и реагентом, поделенная на абсолютную погрешность измерения числа таких частиц для случая вытеснения нефти с применением реагента. Согласно этому определению, с учетом того, что параметр $\text{tg } \delta_{\text{мо}}$ отражает число коллоидных частиц в фазах остаточной нефти, после несложных алгебраических преобразований формул (7.1)–(7.3), расписанных для случаев вытеснения нефти водой и с применением реагента, получаем соотношения для вычисления параметров вытеснения различных видов коллоидных частиц пластовой нефти K_n и K_2 [60]:

$$K_n = (\text{tg } \delta_m - \text{tg } \delta_{\text{мв}}) / \zeta \cdot \text{tg } \delta_m; \quad (8.1)$$

$$K_2 = (\text{tg } \delta_{\text{мв}} - \text{tg } \delta_m) / \zeta \cdot \text{tg } \delta_m, \quad (8.2)$$

где $n = 1, 3, 4$, m – порядковый номер релаксации в диэлектрическом спектре; $\text{tg } \delta_m$ и $\text{tg } \delta_{\text{мв}}$ – максимум тангенса угла диэлектрических потерь, характеризующий соответствующую релаксацию в спектрах модели пласта после вытеснения из нее нефти соответственно с применением реагента и водой; ζ – максимальная относительная погрешность измерения $\text{tg } \delta_m$ и $\text{tg } \delta_{\text{мв}}$.

В табл. 8.1 представлены параметры вытеснения различных видов коллоидных частиц пластовой нефти K_n и K_2 для моделей пластов после вытеснения из них нефти эталонными

Таблица 8.1

Величины δ_n и δ_2 , характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти эталонными агентами

Модели пласта	Вытесняющий агент	K_1	K_2	K_3	K_m
Д ₁ Уршакского месторождения (порода ТМ)	Модель уршакской нефти	6,3	–9,8	–1,5	1,5
	Бензин С2-80/120	8,6	–1,9	4,2	4,0
	Смесь воды, этилового спирта и йода	9,7	11,3	6,1	4,4
БС ₁₀ Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью	Толуол	7,9	1,1	3,2	–2,9
С _{II} Арланского месторождения (порода ТМ)	Толуол	8,8	1,1	–0,9	–9,6
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	Растворитель № 1	14,67	2,4	–4,7	–1,4
	Раствор гудрона в нефрасе С ₄ 130/350	4,0	–0,8	1,7	–0,2

агентами. В расчетах были использованы данные по величинам $\operatorname{tg} \delta_{\text{мв}}$ и $\operatorname{tg} \delta_{\text{м}}$ (см. табл. 7.2 и 7.4) и значение $\zeta = 0,06$.

Анализ приведенных в таблице данных свидетельствует о том, что существует прямая и четкая связь между нефтевытесняющей способностью реагента и его способностью вытеснять различные виды коллоидных частиц пластовой нефти из модели пласта только для частиц нефти типа ФПС, контролируемых параметром K_1 и, как уже отмечалось, преимущественно вытесняющихся из горной породы с естественной водо- и нефтенасыщенностью. Поэтому по параметру вытеснения K_1 можно оценивать относительную нефтевытесняющую способность испытуемого реагента.

Численные критерии оценки относительной нефтевытесняющей способности реагента выведены на основе анализа значений K_1 (см. табл. 8.1). Нижний предел численных критериев параметра K_1 определяется общепринятой нормой – заметное изменение определяемой величины по отношению к сравниваемой существует, если разница между ними по абсолютной величине составляет не менее двух абсолютных погрешностей измерения оцениваемой величины.

Относительная нефтевытесняющая способность испытуемого реагента не отличается от аналогичной характеристики для воды, находится на уровне между идентичными характеристиками для воды и нефти (вытеснение “нефти – нефтью”), на уровне между аналогичными характеристиками для нефти и реагентов смешивающегося вытеснения, не отличается от идентичной характеристики для реагентов смешивающегося вытеснения, если измеренный параметр вытеснения K_1 удовлетворяет соответствующим неравенствам [75]:

$$-2 \leq K_1 \leq 2; \quad (8.3)$$

$$2 < K_1 \leq 6,3; \quad (8.4)$$

$$6,3 < K_1 \leq 7,9; \quad (8.5)$$

$$7,9 < K_1 \leq 14,7. \quad (8.6)$$

Из испытанных нефтевытесняющих реагентов, параметр вытеснения K_1 которых удовлетворяет неравенству (8.4), для опытно-промышленных испытаний рекомендуют только реагенты, характеризующиеся значением K_1 , близким по величине к 6,3. В этом случае можно рассчитывать на минимальный эффект по дополнительной добыче нефти. Если значение параметра K_1 удовлетворяет неравенству (8.6), то можно получить максимальный эффект по дополнительной добыче нефти.

В табл. 8.2 приведены значения параметров вытеснения K_n и K_2 для моделей пластов после вытеснения из них нефти растворами реагентов: ФХ-методов; изменяющих подвижность пластовых флюидов; вызывающих ФХ-процессы. При вычислениях этих параметров были использованы данные по величинам $\text{tg } \delta_{\text{мв}}$ и $\text{tg } \delta_{\text{м}}$ (см. табл. 7.2, 7.6, 7.8, 7.10, 7.14, 7.15 и 7.18).

Таблица 8.2

Величины \ddot{a}_n и \ddot{a}_2 , характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти испытанными агентами

Модель пласта	Вытесняющий агент	K_1	K_2	K_3	K_4	K_m
Д ₁ Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью	Водные растворы реагентов: СНО-Глиф АФ ₉ -12	2,1 -0,4	-6,0 0,6	-1,5 2,2	- -	-1,1 1,3
Д ₁ Уршакского месторождения (порода ТМ)	АФ ₉ -12 ОП-10	1,9 -4,2	-4,6 6,1	0,7 2,9	- -	1,8 3,4
С _{II} Арланского месторождения (порода ТП)	СНО-4А	4,4	-9,6	-	-	-
С _{II} Арланского месторождения	Полиакриламид ORPF-40NT с АФ-6 и АФ ₉ -12	-5,4	15,7	-0,1	-	2,5
	Хлорное железо с АФ-9	0,9	26,0	-	-	9,0
Д _{1,2} Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ)	Полиакриламид ORPF-40NT	-6,2	2,9	-2,4	-	0,9
	Хлорное железо с АФ-9	-1,6	3,2	0,1	-	4,5
БС ₁₀ Мартемьяновского-Тетеревского месторождения	Полиакриламид МСУ АЗ	-6,5	-7,2	7,1	3,8	0,3
АБ _{2,3} Самотлорского месторождения	Хлорное железо с АФ-9	-1,8	-2,1	-	-	-7,9
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	Композиция ПАВ Гипан с CaCl ₂	-4,2 2,9	-0,8 1,8	1,7 0,6	- 0,8	-0,2 0,2
С _{II} Арланского месторождения	Раствор бутылкачука в бензине	3,0	20,7	-	-	9,9
Д _{1,2} Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ)	Раствор бутылкачука в бензине	3,3	11,8	-23,4	-	-57,6
АБ _{2,3} Самотлорского месторождения	Раствор бутылкачука в бензине	0,8	8,0	-	-	-15,2
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	Нестабильный бензин	-6,3	-4,5	3,6	-	1,0
	Черный соляр в нефрасе С ₄ 130/350	-2,6	-3,5	3,1	3,3	0,5

Продолжение табл. 8.2

Модель пласта	Вытесняющий агент	K_1	K_2	K_3	K_4	K_m
C_{II} Арланского месторождения (порода ТМ)	ДМФА	-40,6	3,3	-8,5	-	-1,4
C_{II} Арланского месторождения (порода УМ)	Карбонизированная вода	3,1	-2,8	3,0	-	-
C_{II} Арланского месторождения (порода ДП)	ШФЛУ	-3,3	39,2	3,1	-	1,6
C_{II} Арланского месторождения (порода Ю-СМ)	Водные растворы реагентов МФК: РМК-1	1,1	-2,8	5,5	-	-
C_{II} Арланского месторождения (порода УМ)	карбамол ЦЭМ ЛКЛ-5	-1,4 -6,7	-2,9 -4,7	3,7 3,3	- -	- -
D_1 Уршакского месторождения	ВФ СНО	5,8	1,3	0,9	-	-1,1
D_1 Уршакского месторождения (порода ТП)	ЛПЭ-11	5,5	12,8	2,9	-	1,7
BC_{10} Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью	сульфоамин	0,0	-1,4	1,0	-	-11,6

Судя по значениям параметра вытеснения K_1 , большая часть испытанных нефтевытесняющих агентов являются неэффективными ($K_1 < 2$), остальные – слабоэффективными ($K_1 < 6,3$).

Более того, из неэффективных реагентов и композиций реагентов значительная часть характеризуется нефтевытесняющей способностью, меньшей, чем у воды ($K_1 < -2$). Среди них и реагенты ФХ-методов - НПАВ ОП-10; композиция ПАВ; полиакриламиды ORPF-40NT и МСУ АЗ; композиция полиакриламида ORPF-40NT с НПАВ (АФ-6 и АФ₉-12) и разновидность сшитого полимерного состава – композиция гипана с $CaCl_2$. Далее будет показано, что отрицательная нефтевытесняющая способность перечисленных реагентов обусловлена фазовыми переходами в вытесняющем агенте и ФХ-процессами в пластовой нефти, происходящими в пределах призабойной зоны пласта.

8.1.1. Оценка адсорбции реагента на поверхности горной породы

Параметр вытеснения K_2 характеризует вторую релаксацию в интервале от $2 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^8$ Гц спектров моделей пластов после вытеснения из них нефти водой и испытуемым агентом, т.е. он контролирует фазу коллоидных частиц остаточной нефти типа твердокристаллических или ТКГ-частиц, контактирующих непосредственно с поверхностью порового пространства горной породы. Следовательно, параметр несет информацию об адсорбции реагента на поверхности этой породы [60, 75].

Анализ исследованных систем по значениям параметра K_2 (см. табл. 8.1 и 8.2) позволяет заключить, что реагент адсорбируется поверхностью пор горной породы, если определенная для него величина K_2 удовлетворяет неравенству:

$$-9,8 \leq K_2 < -2. \quad (8.7)$$

Вопреки существующим представлениям о высокой адсорбции на поверхности порового пространства пласта реагентов ФХ-методов в процессе вытеснения из него нефти с их использованием [69, 93, 119], для коллекторов Терригенного Девона, полимиктовых, пласта C_{II} Арланского месторождения не установлена адсорбция НПАВ ОП-10, композиции хлорного железа с НПАВ АФ-9, композиции ПАВ, композиции полиакриламида ORPF-40NT с НПАВ, полиакриламида ORPF-40NT и композиции гипана с $CaCl_2$. Адсорбция полиакриламида МСУ АЗ на поверхности полимиктовых песчаников с ярко выраженной гидрофильностью и НПАВ АФ₉-12, СНО-4А (товарная форма неонола АФ₉-12) на поверхности девонского песчаника – ниже ожидаемой. Результаты по адсорбции неонола АФ₉-12 на поверхности пор песчаников являются противоречивыми, поскольку для случая уршакского песчаника с естественной водо- и нефтенасыщенностью адсорбция этого НПАВ отсутствует (см. значения K_2 в табл. 8.2).

Результаты определения адсорбции реагентов ФХ-методов на поверхности пор исследованных моделей пластов свидетельствуют о том, что механизм адсорбции этих реагентов является не основным при объяснении их непроизводительных потерь в продуктивном пласте, чем в значительной мере оправдывается низкая эффективность применения ФХ-методов [119]. Более весомыми являются потери данных реагентов в остаточной нефти и связанной воде, вследствие фазовых переходов в вытесняющем агенте и ФХ-процессов в пластовых нефтях, происходящих в пределах ПЗП [36].

Существующими лабораторными методами определения адсорбции реагента в пластовых условиях [69] не отделяется физическая адсорбция его на поверхности породы от его необратимого поглощения пластовыми флюидами. В результате теряет смысл прогнозирование изменения смачиваемости горной породы вследствие использования реагента и остается открытым вопрос природы фактора остаточного сопротивления и его роли при вытеснении нефти большими оторочками водорастворимых полимеров типа полиакриламида.

8.1.2. Идентификация ФХ-процессов и фазовых переходов в пластовой нефти и вытесняющем агенте

Результаты прогнозирования фазовых переходов и возможности протекания в пласте ФХ-процессов по данным действующего комплекса лабораторных испытаний нефтевытесняющих реагентов [69, 119] часто не подтверждаются практикой разработки нефтегазовых месторождений. Использование для идентификации данных явлений геофизических и гидродинамических методов исследований скважин полностью не решает проблемы, а позволяет выявить только известные (масштабные) процессы в пределах ПЗП [36].

К числу надежно не подтвержденных в пластовых условиях явлений относятся: фазовый переход – гелеобразование в пласте водорастворимых полимеров и ФХ-процессы – адсорбция реагента на поверхности порового пространства коллектора; внутрипластовое эмульгирование нефти; химическая деструкция молекул НПАВ; деасфальтизация пластовой нефти вследствие несовместимости с ней реагента; хемосорбция реагента на коллоидных частицах остаточной нефти.

Как уже упоминалось, фазовые переходы и ФХ-процессы сопровождаются увеличением числа каких-либо видов коллоидных частиц остаточной нефти. Такие изменения контролируются параметрами вытеснения K_1 , K_3 и K_m (см. табл. 8.1 и 8.2). В результате анализа значений этих параметров выведены численные критерии выявления ФХ-процессов (или фазовых переходов) в пластовых условиях [36].

ФХ-процесс (или фазовый переход), обусловленный взаимодействием нефтевытесняющего реагента с коллоидными частицами пластовой нефти типа ФПС, жидкокристаллическими (или частицами близкими к ним по степени их упорядоченности) и мицеллообразными, установлен, если измеренные значения K_1 , K_3 и K_m удовлетворяют неравенствам:

$$-40,6 \leq K_1 < -2; \quad (8.8)$$

$$-23,4 \leq K_3 < -2; \quad (8.9)$$

$$-57,6 \leq K_m < -2. \quad (8.10)$$

Ряд испытанных реагентов обладает нефтewытесняющей способностью, меньшей, чем у воды ($K_1 < -2$). Это связано с фазовыми переходами и ФХ-процессами, обусловленными взаимодействием в пределах ПЗП этих реагентов с фазой ФПС пластовой нефти. Для таких реагентов установлены: фазовый переход – гелеобразование в пласте полиакриламида, композиций полиакриламида с НПАВ и гипана с CaCl_2 , вследствие их слабых химических взаимодействий (типа водородных связей) с ФПС пластовой нефти; хемосорбция ОП-10 и композиции ПАВ на ФПС остаточной нефти; деасфальтизация пластовой нефти ДМФА, ШФЛУ (широкая фракция легких углеводородов), нестабильным бензином, раствором черного соляра в нефрасе $\text{C}_4 130/350$, реагентом МФК-ЛКЛ-5.

В условиях пластов D_1 , C_{II} и BC_{10} невозможна химическая деструкция молекул неонолов, поскольку НПАВ ОП-10 и композиция ПАВ вступают в реакцию хемосорбции ($K_1 < -2$), а реагенты АФ₉-12 и СНО-4А адсорбируются поверхностью порового пространства ($K_2 < -2$). Подобные процессы не могут происходить с неполноценными молекулами.

Широко известно применение по разнообразным технологиям для изоляции притока воды в добывающих скважинах водорастворимых полимеров, базирующееся на их способности создавать в ПЗП гелеобразные структуры. Для этого более предпочтительно использовать исследованные полиакриламиды, которые в отличие от гипана характеризуются более низкими значениями параметра K_1 . Полиакриламид ОРPF-40NT не адсорбируется на поверхности пластов C_{II} и $D_{1,2}$, а гипан – на поверхности пласта BC_{10} ($K_2 > -2$), т.е. они не снижают проницаемость породы (не проявляется фактор остаточного сопротивления, в данном случае такое понятие применимо только для условий ПЗП, вследствие образования в ней гелеобразных структур, и определяется их устойчивостью). При применении больших оторочек водных растворов таких полимеров с целью повышения нефтеотдачи пласта, вследствие гелеобразования в ПЗП, выходящий в объем пласта раствор значительно обеднен полимером (отсутствует его адсорбция в межскважинном пространстве пласта), а его подвижность становится сравнимой с подвижностью воды (незначительный

фактор сопротивления), т.е. охват межскважинного пространства пласта заводнением не увеличивается [73]. Для сильно гидрофилизированных полимиктовых отложений пласта БС₁₀ Мартемьяновского – Тетеревского месторождения полиакриламид МСУ АЗ следует считать умеренным понизителем проницаемости ($K_2 = -7,2$). Можно ожидать, что в данных условиях этот реагент незначительно повышает охват пласта заводнением. По отношению к приросту нефтеотдачи этот эффект будет нивелирован нефтевытесняющей способностью данного полимера, меньшей чем у воды ($K_1 = -6,5$).

Композиция полиакриламида с НПАВ в условиях пласта С_{II} Ново-Хазинской площади Арланского месторождения обладает вытесняющей способностью более низкой, чем у воды ($K_1 = -5,4$) и не повышает охват пласта заводнением ($K_2 = 15,7$). Это противоречит данным действующего комплекса лабораторных испытаний реагентов [2], но подтверждено отрицательными результатами промысловых испытаний композиции в пласте С_{II} указанного нефтяного месторождения [36].

Как уже упоминалось, разновидность сшитого полимерного состава (СПС) – композиция гипана с CaCl_2 является менее эффективным водоизолирующим средством, чем полиакриламиды. Закачка СПС на основе водорастворимых полимеров ряда акриламида и солей трехвалентного хрома – достаточно известная потокоотклоняющая технология [70, 96]. Ее применение характеризуется положительным эффектом при ограничении притока воды в скважины [68]. Вместе с тем, встает вопрос о коренном принципе этой технологии – о целесообразности искусственных сшивок макромолекул полиакриламидов, поскольку и без сшивок они дают в ПЗП при взаимодействии с ФПС пластовой нефти устойчивые гелеобразные структуры, обеспечивающие водоизоляционный эффект.

Значения параметров вытеснения K_1 и K_2 для нестабильного бензина и раствора черного соляра в нефрасе в условиях пласта БС₁₀ Федоровского месторождения свидетельствуют о том, что эти реагенты можно применять для гидрофобизации ПЗП с ярко выраженной гидрофильностью. При этом происходят процессы высаживания асфальтенов из нефти и их последующее адсорбирование на поверхности порового пространства ($K_1 < -2$, $K_2 < -2$), что должно увеличить фазовую проницаемость для нефти. Предпочтительней использовать в данных целях нестабильный бензин, имеющий более низкие значения K_1 и K_2 . Процесс подтверждается восстановлением продуктивности добывающих скважин после обработки их ПЗП углеводородными растворителями [20].

С точки зрения физического смысла измеренные параметры вытеснения K_3 и K_m при соблюдении неравенств (8.9) и (8.10) показывают на ФХ-процесс, инициирование которого обеспечивает фазовый переход других видов коллоидных частиц пластовой нефти соответственно в жидкокристаллические (или близкие к ним по степени их упорядоченности надмолекулярные образования) и мицеллообразные частицы остаточной нефти. Таким процессом может быть межфазовый катализ, заключающийся в извлечении реагентом из пластовой нефти металло-порфириновых комплексов и переводе их в связанную воду [109, 110].

Анализ значений параметров K_n и K_2 для испытанных реагентов МФК в условиях пластов D_1 , C_{II} и BC_{10} показывает, что реагенты ВФ СНО и ЛПЭ-11 относятся к малоэффективным нефтевытесняющим агентам, так же как реагенты РМК-1, ЦЭМ и сульфоамин, характеризующиеся нефтевытесняющей способностью воды, адсорбционно неактивны (точнее реагенты РМК-1 и ЦЭМ обладают малой адсорбционной активностью). Сульфоамин характеризуется слабым каталитическим процессом ($K_m = -11,6$). Реагент ЛКЛ-5 в условиях пласта C_{II} высасывает асфальтены из пластовой нефти с последующей их адсорбцией на поверхности пор ($K_1 < -2$, $K_2 < -2$), т.е. является инициатором гидрофобизации. Перечисленные реагенты кроме сульфоamina в пластовых условиях не участвуют в процессе межфазного катализа (K_1 , K_3 и K_m более -2). Межфазный катализ не входит в число ФХ-процессов, интенсифицирующих процесс вытеснения нефти. Данный вывод подтвержден неудовлетворительными результатами опытно-промышленных испытаний реагентов МФК [109].

Причиной некоторого снижения эффективности применения реагентов смешивающегося вытеснения – толуола и растворителя № 1 по сравнению с ожидаемой является фазовый переход в процессе вытеснения нефти одних видов коллоидных частиц пластовой нефти в другие виды коллоидных частиц остаточной нефти ($K_3 < -2$, $K_m < -2$) [73].

Концентрированный водный раствор композиции хлорного железа с эмульгатором АФ-9 вызывает самопроизвольное образование эмульсии извлекаемых нефтей с водой. Анализ значений K_n и K_2 для испытанной в условиях пластов C_{II} , $D_{1,2}$ и AB_{2-3} композиции показал, что во всех случаях она характеризуется нефтевытесняющей способностью воды, адсорбционно неактивна и за исключением пластов AB_{2-3} не вызывает возникновения ФХ-процессов в исследованных пластах. В пластах AB_{2-3} установлен слабый ФХ-процесс (или фазовый пере-

ход, $K_m = -7,9$). Следовательно, изученная композиция не приводит к внутрислоистовому эмульгированию нефти, имеющему практическое значение.

Для ряда моделей слоистов после воздействия на них реагентами, в том числе и реагентами ФХ-методов, отмечается появление новой фазы связанной воды, релаксация которой подчиняется правилу m -й степени, при отсутствии такой релаксации в спектрах аналогичных моделей после вытеснения из них нефти водой (см. рис.7.7–7.9, 7.11). Такой фазовый переход сопровождается снижением значений параметра K_1 .

Все выявленные ФХ-процессы и фазовые переходы наблюдаются в пределах ПЗП и заметно уменьшают нефтевытесняющую способность испытываемого реагента [36, 78].

Представленные результаты экспериментальных исследований противоречат данным действующего комплекса лабораторных испытаний нефтевытесняющих реагентов, подтверждают положительные результаты от обработок ПЗП с применением реагентов ФХ-методов [68, 93] и низкие оценки эффективности применения больших оторочек водных растворов этих реагентов на некоторых нефтяных месторождениях России [11, 49, 73].

8.2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗМЕНЕНИЙ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТОВЫХ ФЛЮИДОВ

Изменение степени агрегативной устойчивости (изменение вязкости среды, окружающей молекулярные агрегаты) коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды K_{nt} после воздействия на модель слоиста реагентом определяют по формуле [61, 73]:

$$K_{nt} = (\tau_b - \tau) / \zeta \cdot \tau, \quad (8.11)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots, m$ – порядковый номер релаксации в диэлектрическом спектре; τ_b и τ – время релаксации коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды, характеризующее соответствующую релаксацию в спектре модели слоиста после вытеснения из нее нефти соответственно водой и испытываемым агентом; ζ – максимальная относительная погрешность измерения τ_b и τ .

В данном случае величина K_{nt} является мерой агрегативной устойчивости коллоидных частиц. Не следует считать, что агрегативная устойчивость при этом связана с временем жизни коллоидных частиц или отражает его [78].

В табл. 8.3 представлены величины параметров $K_{нт}$ для различных моделей пластов после вытеснения из них нефти эталонными и испытанными агентами. В расчетах значений $K_{нт}$ использованы данные по величинам τ_b и τ (см. табл. 7.1, 7.3, 7.5, 7.7, 7.9, 7.12 и 7.13) и значение $\xi = 0,08$.

Численные критерии оценки параметров $K_{нт}$ были выведены на основе данных табл. 8.3 [75].

Микровязкость фаз коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды, определяемых первой, третьей, четвертой и последней релаксациями в спектре модели пласта после воз-

Таблица 8.3

Величины $\ddot{a}_{нт}$, характеризующие модели пластов после вытеснения из них нефти эталонными и испытанными агентами

Модель пласта	Вытесняющий агент	$K_{1\tau}$	$K_{3\tau}$	$K_{4\tau}$	$K_{нт}$
Д _I Уршакского месторождения (порода ТМ)	Модель уршакской нефти	31,2	-4,9	—	4,2
	Бензин С2-80/120	18,7	2,6	—	0,0
	Смесь воды, этилового спирта и йода	12,5	4,9	—	-2,3
БС ₁₀ Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью	Толуол	-2,1	3,1	—	6,1
С _{II} Арланского месторождения (порода ТМ)	Толуол	6,2	17,0	—	1,6
	Растворитель № 1	6,2	4,0	—	0,2
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	Гудрон в нефрасе С ₄ 130/350	-2,5	19,4	—	0,0
Д _I Уршакского месторождения с естественной водо- и нефтенасыщенностью	Водные растворы реагентов: СНО-Глиф	7,5	4,5	—	4,7
	АФ ₉ -12	7,5	-2,4	—	2,6
Д _I Уршакского месторождения (порода ТМ)	АФ ₉ -12	0,0	5,2	—	3,3
	ОП-10	0,0	2,7	—	0,0
С _{II} Арланского месторождения (порода ТП)	СНО-4А	2,9	—	—	—
С _{II} Арланского месторождения	Полиакриламид ОРPF-40NT с АФ-6 и АФ ₉ -12	-1,2	24,8	—	4,8
	Хлорное железо с АФ-9	7,5	—	—	-6,3
	Глицерин — вода (3:1)	-2,5	—	—	-7,8
	Полиакриламид ОРPF-40NT	0,0	4,9	—	1,8
Д _{1,2} Югомаш-Максимовского место-	Полиакриламид ОРPF-40NT	0,0	4,9	—	1,8

Продолжение табл. 8.3

Модель пласта	Вытесняющий агент	$K_{1\tau}$	$K_{3\tau}$	$K_{4\tau}$	$K_{m\tau}$
рождения (порода КМ)	Хлорное железо с АФ-9	-8,5	78,4	—	-0,9
	Глицерин – вода (3:1)	-8,9	60,2	—	1,2
БС ₁₀ Мартемьяновского-Тетеревского месторождения	Полиакриламид МСУ АЗ	-10,0	-3,8	-7,3	-2,8
АБ ₂₋₃ Самотлорского месторождения	Хлорное железо с АФ-9	-6,3	—	—	2,1
	Глицерин – вода (3:1)	-9,4	—	—	4,6
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	Композиция ПАВ	6,3	19,4	—	0,0
	Гипан с CaCl ₂	0,0	-5,0	-0,3	1,9
С _{II} Арланского месторождения	Бутилкаучук в бензине	-5,0	—	—	-7,0
Д _{1,2} Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ)	Бутилкаучук в бензине	1,8	0,9	—	-8,9
АБ ₂₋₃ Самотлорского месторождения	Бутилкаучук в бензине	15,4	—	—	4,0
БС ₁₀ Фёдоровского месторождения	Нестабильный бензин	8,8	11,6	—	1,4
	Черный соляр в нефрасе С ₄ 130/350	-1,2	-0,9	22,2	1,6
С _{II} Арланского месторождения (порода ТМ)	ДМФА	6,3	-9,1	—	1,1
С _{II} Арланского месторождения (порода УМ)	Карбонизированная вода	-3,8	7,9	—	—
С _{II} Арланского месторождения (порода ДП)	ШФЛУ	-6,3	7,1	—	1,5
С _{II} Арланского месторождения (порода Ю-СМ)	Водные растворы реагентов: РМК-1	0,0	9	—	—
С _{II} Арланского месторождения (порода УМ)	карбамол ЦЭМ ЛКЛ-5	2,5 10,0	9,5 43,9	— —	— —
Д ₁ Уршакского месторождения	ВФСНО	4,2	-5,3	—	-3,8
Д ₁ Уршакского месторождения (порода ТП)	ЛПЭ-11	-8,3	1,0	—	-1,3
БС ₁₀ Южно-Сургутского месторождения с естественной водо- и нефте-насыщенностью	сульфоамин	0,0	-1,4	—	5,2

действия на нее испытуемым реагентом, не изменилась, если величины измеренных параметров $K_{1\tau}$, $K_{3\tau}$, $K_{4\tau}$ и $K_{m\tau}$ удовлетворяют неравенству:

$$-2 \leq K_{m\tau} \leq 2. \quad (8.12)$$

Рост микровязкости фаз коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды, определяемых первой, третьей, четвертой и последней релаксациями в спектре модели пласта после воздействия на нее испытуемым реагентом, установлен, если измеренные параметры $K_{1\tau}$, $K_{3\tau}$, $K_{4\tau}$ и $K_{m\tau}$ удовлетворяют неравенствам:

$$-10 \leq K_1 < -2; \quad (8.13)$$

$$-9,1 \leq K_{3\tau} < -2; \quad (8.14)$$

$$-7,3 \leq K_{4\tau} < -2; \quad (8.15)$$

$$-8,9 \leq K_{m\tau} < -2. \quad (8.16)$$

Снижение микровязкости фаз коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды, определяемых первой, третьей, четвертой и последней релаксациями в спектре модели пласта после воздействия на нее испытуемым реагентом, установлено, если величины измеренных параметров $K_{1\tau}$, $K_{3\tau}$, $K_{4\tau}$ и $K_{m\tau}$ удовлетворяют неравенствам:

$$2 < K_{1\tau} \leq 31,2; \quad (8.17)$$

$$2 < K_{3\tau} \leq 78,4; \quad (8.18)$$

$$2 < K_{4\tau} \leq 22,2; \quad (8.19)$$

$$2 < K_{m\tau} \leq 4,8. \quad (8.20)$$

Все эталонные и испытанные реагенты, судя по измеренным значениям параметров $K_{m\tau}$, изменяют физико-механические свойства остаточной нефти и связанной воды (например, вязкость или подвижность), но в разной степени.

Поскольку низкая нефтewытесняющая способность испытанных реагентов известна, то можно уточнить механизм нефтеотдачи при их применении большими оторочками. В исследованных геолого-физических условиях данные реагенты расходуются на изменение физико-механических свойств остаточной нефти и связанной воды, практически активно не участвуя

в процессе вытеснения нефти. Это связано с экранированием подвижной части пластовой нефти коллоидными частицами неподвижной составляющей связанной воды.

Экранирование подвижной части пластовой нефти является следствием процесса структурирования вытесняющего нефть агента (водных растворов реагентов ФХ-методов) в результате уже упоминавшегося его фазового перехода в пределах ПЗП “свободная жидкость – жидкость, характеризующаяся резким увеличением степени ее структурирования” [73, 78]. За пределами ПЗП в межскважинном пространстве пласта вытесняющий нефть водный раствор реагента (или композиции реагентов) сближается по структурно-механическим свойствам с остаточной нефтью и связанной водой и разделяет их на подвижную и неподвижную составляющие. Судя по видам некоторых коллоидных частиц, входящих в данные флюиды, неподвижная часть этих флюидов близка по структуре к конденсационно-кристаллизационным структурам. В результате тонкие прослойки воды с такой структурой на границе с поверхностью нефти и горной породы препятствуют (экранируют) концентрацию на ней реагентов, особенно их высокомолекулярных фракций, по механизму молекулярной диффузии. Вследствие этого на границах раздела указанных фаз концентрация реагента недостаточна для того, чтобы он мог конкурировать по поверхностной активности с активными компонентами нефти, увеличивать смачиваемость породы водой и вызывать внутрипластовое эмульгирование нефти. Следовательно, в пластовых условиях поверхностная активность реагентов значительно снижается, что подтверждено результатами диэлектрических исследований нефтевытесняющей способности реагентов ФХ-методов и идентификации ФХ-процессов.

Влияние структурирования пластовых флюидов (в частности экранирования подвижной составляющей пластовой нефти) на эффективность извлечения нефти с применением реагентов ФХ-методов рассмотрено на примере щелочного заводнения [73]. Проведение этого анализа упрощается, поскольку хорошо известно, что связанная вода нереакционноспособна и замедляет течение химических реакций [41]. При щелочном заводнении химическая реакция омыления между кислыми компонентами пластовой нефти и щелочью закачиваемого водного раствора будет заторможена, поскольку оба реагирующих компонента в пластовых условиях в области контакта являются высокоструктурированными жидкостями, и находятся в состоянии, близком к конденсированному (твердому), т.е. выход ПАВ в водной фазе незначителен по сравнению с ожидаемым. Та-

ким образом, эффективность извлечения нефти в результате генерирования в межскважинном пространстве пласта ПАВ невелика.

Разновидность потокоотклоняющих технологий – метод осадкообразования в пласте с использованием водорастворимых агентов неорганического происхождения [71, 93, 99] не способен обеспечить повышение охвата межскважинного пространства пласта заводнением из-за незначительного выхода в водной фазе продукта химической реакции – коллоидного осадка типа $\text{CaSiO}_3\downarrow$ или $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$, вследствие высокой степени структурирования водной фазы в этой области пласта.

Результаты проведенных экспериментальных исследований дают основание для построения схемы механизма нефтеотдачи пластов с применением больших оторочек реагентов ФХ-методов, радикально отличающейся от действующей. При этом требуется дополнительная информация: экспериментальное обоснование роли диффузионных процессов реагентов в механизме нефтеотдачи; данные о изменении локальной вязкости подвижных составляющих остаточной нефти и связанной воды после воздействия на модель пласта реагентом и о видах коллоидных частиц, входящих в эти составляющие.

Теоретически такую информацию можно получить с помощью метода спинового зонда в сочетании с данными о параметрах изменения степени агрегативной устойчивости коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды.

Глава 9

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ОСТАТОЧНОЙ НЕФТИ И СВЯЗАННОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА¹

Исследования по оценке влияния закачанных в продуктивный коллектор нефтевытесняющих реагентов на подвижность неизвлеченной нефти и связанной воды из-за происходящих в пласте процессов практически не проводят в лабораторных условиях и тем более с применением геофизических и гидродинамических методов. Информацию о таких явлениях можно получить путем изучения локальной подвижности молекул в нефтяной и водной фазах модели пласта после вытеснения из нее нефти водой и растворами испытуемых реагентов или их композиций. В качестве указанных молекул можно использовать спиновые (парамагнитные) зонды – нитроксильные радикалы – водорастворимый R1 и нефтерастворимый R6, вводимые в водную и нефтяную фазы моделей пласта при проведении на них гидродинамического моделирования процесса вытеснения нефти по ОСТ 39-195–86.

Данные зонды, взаимодействуя с окружением в модели пласта, изменяют скорость вращения, что отражается в их спектрах ЭПР. С использованием определенного по спектрам ЭПР зондов времени корреляции вращательной диффузии (время изотропного вращения спинового зонда вокруг собственной оси) τ_R можно оценить по формуле Стокса – Эйнштейна (1.8) микровязкость (или локальную подвижность) подвижных составляющих остаточной нефти и связанной воды. Для простых жидкостей, например, смесей глицерина с водой, определенная по соотношению (1.8) микровязкость совпадает с макровязкостью [48].

Одним из преимуществ исследования локальной подвижности нефтяной и водной фаз, находящихся в пористой среде в

¹ Глава составлена совместно с канд. физ.-мат. наук Р.А. Садыковым и доктором физ.-мат. наук В.П. Будтовым

структурированном состоянии, является возможность оценки изменения межмолекулярного взаимодействия в них в результате закачки в модель пласта реагента. Мерой этого взаимодействия является энергия активации спинового зонда, оцениваемая по формуле типа (1.6). Как следует из уравнения (1.7), где задается связь между энтропийной и энтальпийной составляющими энергии активации зонда, по измеренным величинам данного параметра можно идентифицировать диффузионные (или диффузионно-химические) ФХ-процессы, определяющие эффективность вытеснения нефти с использованием реагентов. В случае, когда энергия активации зонда определяется энтальпийной составляющей, она близка к энергии активации текучести жидкости (например, для смеси глицерина с водой). Для ряда свободных жидкостей энергии активации нитроксильных радикалов измерены [15], что позволит более надежно установить упомянутые ФХ-процессы.

В случае установления взаимосвязи между измеренными параметрами K_{π} и τ_R , представляется возможность установления видов коллоидных частиц, входящих в подвижную часть остаточной нефти и связанной воды, и определить изменение вязкости (макрвязкости) подвижных составляющих данных флюидов в результате закачки реагента [73, 79].

9.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В СВОБОДНЫХ ЖИДКОСТЯХ И ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДАХ

Для лабораторных исследований были выбраны образцы осадочных горных пород пластов Д_{1,2} Сергеевского и Кушкульского, С_{II} Арланского, БС₁₀ Мартемьяновского-Тетеревского и АБ₂₋₃ Самотлорского нефтяных месторождений, различающихся по гидрофильности [73, 79].

Вытеснение нефти из моделей пластов проводилось как водой, так и растворами реагентов, способных максимально изменять подвижность остаточной нефти и связанной воды. При вытеснении нефти смесью глицерин – вода, связанная вода в горной породе создавалась данным раствором.

Измеренные характеристики нитроксильных радикалов R1 и R6 – время вращения τ_R и энергия активации для связанной воды и остаточной нефти сравнивались с аналогичными для свободных жидкостей – пластовой воды, извлекаемых нефтей и изовязкозной модели пластовой нефти.

В табл. 9.1 и 9.2 представлены значения τ_{R1} и τ_{R6} для зон-

Таблица 9.1

**Величины τ_{R1} , характеризующие полярную фазу
в различных объектах зондирования**

Объект зондирования	Время вращения τ_{R1} , нс
Пластовая вода	0,037
Глицерин – вода (1:1)	0,150
Глицерин – вода (3:1)	0,640
Глицерин	3,000
Арланский песчаник, насыщенный водой	0,060
смесью глицерин – вода (3:1)	0,660
Сергеевский песчаник, насыщенный: водой	0,054
смесью глицерин – вода (3:1)	0,390
Мартемьяновский-Тетеревский песчаник, насыщенный смесью глицерин – вода (3:1)	0,580
Самотлорский песчаник, насыщенный водой	0,053
Вода в эмульсии: модели арланской нефти (1:1)	0,071
иркенской нефти (1:1)	0,078
солкинской нефти (1:1)	0,047
Связанная вода в модели пластов АБ _{2,3} Самотлорского место- рождения после вытеснения из нее нефти:	
водой	0,035
раствором хлорного железа с АФ-9	0,033
бутилкаучуком в бензине	0,044
Связанная вода в модели пластов Д _{1,2} Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ) после вытеснения из нее нефти:	
водой	0,037
раствором хлорного железа с АФ-9	0,025
бутилкаучуком в бензине	0,025

Таблица 9.2

**Величины τ_{R6} , характеризующие неполярную фазу
в различных объектах зондирования**

Объект зондирования	Время вращения τ_{R6} , нс
Нефть:	
иркенская	0,360
солкинская	0,260
Модель арланской нефти	0,200
Бутилкаучук в бензине	0,091
Керосин	0,020
Нефть в эмульсии:	
модели арланской нефти (1:1)	0,240
иркенской нефти (1:1)	0,340
солкинской нефти (1:1)	0,250

Продолжение табл. 9.2

Объект зондирования	Время вращения $\tau_{R6, HC}$
Арланский песчаник, насыщенный моделью арланской нефти	0,200
Остаточная нефть в модели пласта C_{II} Арланского месторождения после вытеснения из нее нефти:	
водой	0,520
смесью глицерин – вода (3:1)	0,600
раствором хлорного железа с АФ-9	0,560
Остаточная нефть в модели пластов $AB_{2,3}$ Самотлорского месторождения после вытеснения из нее нефти бутылкачуком в бензине	0,300
Остаточная нефть в модели пластов $D_{1,2}$ Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ) после вытеснения из нее нефти:	
водой	0,085
смесью глицерин – вода (3:1)	0,610
бутылкачуком в бензине	0,080

дов соответственно R1 и R6 в полярной и неполярной фазах исследованных систем для разных объектов зондирования при температуре 297 К.

Время вращения τ_{R1} водорастворимого радикала R1 возрастает приблизительно в 100 раз с увеличением содержания в воде глицерина (см. табл. 9.1), т.е. оно примерно пропорционально локальной вязкости среды (находится в сфере действия соотношения Стокса – Эйнштейна).

Влияние пористой среды на подвижность молекул радикала R1 в насыщающих горные породы воде или смеси глицерин – вода (3:1) является заметным (в воде подвижность уменьшается в 1,5–2 раза).

Для эмульсии вода – нефть видно, что подвижность молекул нефтерастворимого радикала R6 фактически не меняется при переходе нефти из однородного состояния в эмульсию; подвижность молекул водорастворимого радикала R1 в эмульсии уменьшается в 1,5–2 раза, т.е. также как и при движении молекул воды в поровом пространстве горной породы (см. табл. 9.1 и 9.2). Это связано с уменьшением подвижности молекул воды на границе раздела фаз. Полученные результаты подтверждают существование тонких прослоек воды с аномальными физико-механическими свойствами на поверхностях горной породы и пластовой нефти и ранее идентифицированных по диэлектрическим спектрам моделей остаточной нефти.

9.1.1. Определение энергии активации спиновых зондов и изменений локальной подвижности остаточной нефти и связанной воды

Из температурных зависимостей τ_{R1} , изображенных на рис. 9.1, для насыщающих различные горные породы воды и смеси глицерин – вода (3:1), следует, что энергия активации для радикала R1 в воде составляет 18,4 кДж/моль, в смеси вода – глицерин равняется 21–37,7 кДж/моль. Полученные значения энергии активации близки к ожидаемым для свободных жидкостей.

Энергия активации для радикала R6 в нефти, насыщающей различные горные породы, и остаточной нефти после вытеснения нефти из модели пласта водой и водным раствором хлорного железа с неоном АФ-9 (рис. 9.2) составляет 18–21,4 кДж/моль, что близко как между собой, так и к ожидае-

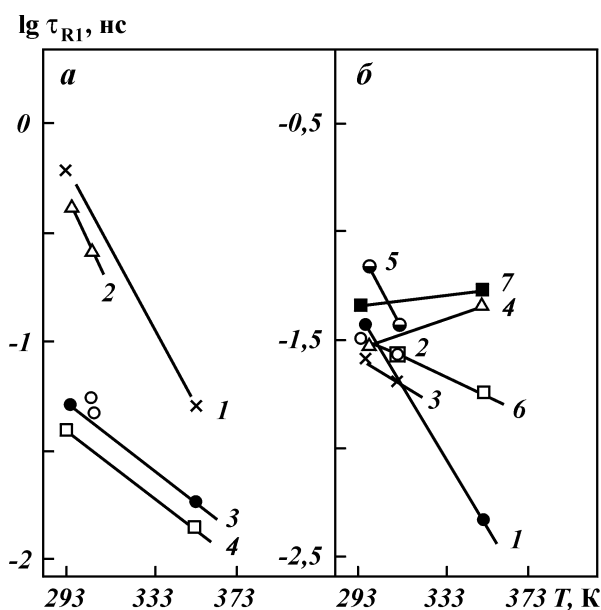


Рис. 9.1. Температурные зависимости времени вращения τ_{R1} зонда R1:
a – 1, 2, 4 – смесь глицерин – вода (в соотношении 0,75:0,25), насыщающая сухие пористые среды соответственно Мартемьяновского-Тетеревского, Сергеевского и Самотлорского месторождений; 2, 3, 5 – вода в горных породах Самотлорского месторождения; 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6 – после вытеснения нефти соответственно водой, раствором хлорного железа с АФ-9, смесью глицерина с водой; 7 – после вытеснения нефти раствором бутылкаучука в бензине

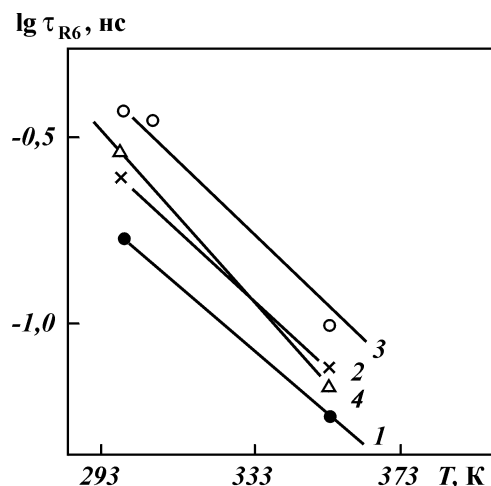


Рис. 9.2. Температурные зависимости времени вращения τ_{R6} зонда R6 для нефтей, насыщающих сухие горные породы Самотлорского (1) и Сергеевского (3) месторождений, а также для остаточных нефтей после вытеснения нефти водой (2) и раствором хлорного железа с АФ-9 (4) из модели пластов АБ_{2,3} Самотлорского месторождения

мым величинам для свободных жидкостей. Необходимо только учитывать, что абсолютные значения τ_{R6} в 1,5–2 раза больше для остаточной нефти по сравнению с аналогичными значениями для извлекаемых нефтей и модели нефти. Следовательно, молекулы остаточной нефти менее подвижны (в 1,5–2 раза), чем свободной. Идентичный вывод следует и из данных, приведенных для случая вытеснения нефти водой и водным раствором хлорного железа с АФ-9 (см. табл. 9.2).

Противоположный результат получается при вытеснении нефти водой и раствором бутилкаучука в бензине из модели пластов Д_{1,2} Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ). Время вращения τ_{R6} характеризуется меньшими значениями даже по сравнению с аналогичной величиной для свободной жидкости – бутилкаучука в бензине. Идентичное явление, но только для зонда R1 в связанной воде, наблюдается для этой модели пластов после вытеснения из нее нефти бутилкаучуком в бензине и водным раствором хлорного железа с АФ-9. Время вращения τ_{R1} уменьшается в 1,5 раза по сравнению с аналогичной величиной для свободной воды.

Локальная подвижность остаточной нефти и связанной воды изменяется по отношению к данному параметру для извлекаемой нефти и свободной воды в 1,5–2 раза. При уменьшении локальной подвижности – связанная вода, также как и остаточная нефть, имеет структуру, близкую к структуре граничного слоя воды на поверхности горной породы, поскольку энергия активации зондов в насыщающей модель пласта воде,

остаточной и насыщающей эту модель нефти сравнима по величине.

Увеличение подвижности зондов в остаточной нефти и связанной воде модели пластов $D_{1,2}$ Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ) является неожиданным результатом.

Формально это можно объяснить тем, что вытеснение нефти указанными агентами, инициирует фазовый переход формирующихся связанной воды и остаточной нефти, подобный гелеобразованию жидкостей [151]. Формирование их в поровом пространстве в виде структур, подобных по строению гелю, в какой-то мере подтверждается известной точкой зрения о существовании остаточной нефти в порах пласта в виде капель [53]. С учетом того, что зондируются подвижные составляющие указанных флюидов, можно предположить строение подобных структур. Внутренние полости таких структур имеют размеры, значительно превышающие радиус действия поверхностных сил, а их поверхность состоит из коллоидных частиц, входящих в неподвижную часть данных флюидов. Эти полости заполнены жидкостями: водой, имеющей степень структурирования свободной воды (или более низкую); в случае нефтяной структуры – слабоконцентрированным раствором в светлых фракциях нефти простейших ассоциатов нефти и коллоидных частиц, входящих в подвижную составляющую остаточной нефти. Необычность образующихся структур подтверждается и ярко выраженным фазовым переходом одних видов коллоидных частиц пластовой нефти в другие виды коллоидных частиц остаточной нефти ($K_3 = -23,4$ и $K_m = -57,6$) при вытеснении нефти из рассматриваемой модели пластов бутылкаучуком в бензине (см. табл. 8.2).

9.1.2. Идентификация диффузионно-химических процессов

На примере температурных зависимостей τ_{R1} (см. рис. 9.1, б) показаны методические приемы анализа информации о локальной подвижности полярной (водной) фазы с целью установления ФХ-процессов при вытеснении нефти.

Энергия активации радикала R1 в связанной воде при вытеснении нефти из моделей пластов водой или раствором глицерин – вода составляет соответственно 35,2–35,6 и 37,7–43,6 кДж/моль, т.е. больше, чем для зонда R1 в насыщающих горные породы воде и смеси глицерин – вода. Это

свидетельствует о повышенном межмолекулярном взаимодействии.

При этом абсолютные значения τ_{R1} для зонда R1 в связанной воде моделей пластов после вытеснения из них нефти как водой, так и смесью глицерин – вода, в 1,5–2 раза меньше, чем для данных жидкостей, насыщающих те же горные породы, и приближаются к значению τ_{R1} для свободной воды. Это свидетельствует о сложном энтропийно-энергетическом балансе сил межмолекулярного взаимодействия, см. соотношение (1.7).

Данный вывод подтверждается результатами исследований вытеснения нефти из моделей пластов растворами хлорного железа с АФ-9 и бутилкаучука в бензине. В этих случаях энергия активации зонда R1 в связанной воде или очень мала (10,5 кДж/моль), или отрицательна (от –2,9 до –2,1 кДж/моль), т.е. общепринятое понятие энергии активации неприменимо. Следовательно, вытеснение нефти данными агентами является сложным диффузионно-химическим процессом. С ростом температуры происходит перераспределение роли процессов: движение молекул, сорбция на поверхности и др.

Таким образом, вытеснение нефти растворами композиций реагентов (в том числе и реагентов ФХ-методов) в отличие от воздействия водой или смесью глицерин – вода является сложным диффузионно-химическим процессом.

Полученный результат подтверждает ответственный за низкую эффективность применения реагентов ФХ-методов в межскважинном пространстве пласта механизм экранирования подвижной части пластовой нефти коллоидными частицами неподвижной составляющей связанной воды. Действительно, эффективный подвод реагентов из раствора к поверхностям горной породы и пластовой нефти может осуществляться только по механизму молекулярной диффузии. На самом деле, происходит торможение диффузионно-химических процессов реагентов ФХ-методов тонкими прослойками воды на указанных поверхностях, имеющих конденсационно-кристаллизационную структуру. Наиболее вероятно, что значительная часть реагента необратимо поглощается подвижной составляющей связанной воды, изменяя ее физико-механические свойства (например, вязкость).

Такой механизм непроизводительных потерь нефтевытесняющих реагентов требует экспериментального обоснования.

9.1.3. Экспериментальное обоснование механизма непроизводительных потерь реагентов ФХ-методов в межскважинном пространстве пласта

Исходя из соотношения Стокса – Эйнштейна (1.8), по аналогии с уравнением (8.11) параметры изменения вязкости подвижных составляющих остаточной нефти K_n и связанной воды K_b после вытеснения нефти раствором реагента из модели пласта определяют по формулам [73]

$$K_n = (\tau_{Rb} - \tau_R) / \zeta \tau_R; \quad K_b = (\tau_{Rb} - \tau_R) / \zeta \cdot \tau_R, \quad (9.1)$$

где τ_{Rb} , τ_R – время вращения нефтерастворимого или водорастворимого зонда в моделях пласта после вытеснения из них нефти соответственно водой и раствором испытуемого реагента; ζ – максимальная относительная погрешность измерения τ_{Rb} и τ_R .

Для установления взаимосвязи между параметрами K_n , K_b и K_{nt} был исследован массив данных по ним для моделей пластов различной гидрофильности после вытеснения из них нефти водой и растворами реагентов, способных максимально изменить подвижность остаточной нефти и связанной воды. Для расширения массива в него были включены данные по сухим горным породам, насыщенным водой, смесью глицерин – вода, нефтями и моделью нефти, что соответствовало крайним стадиям разработки нефтяных месторождений.

В расчетах значений K_n и K_b использованы данные по величинам τ_{Rb} и τ_R (см. табл. 9.1 и 9.2, рис. 9.1 и 9.2) и значение $\zeta = 0,07$.

В исследованиях использованы величины K_{nt} (см. табл. 8.3), а также вычисленные по соотношению (8.11), исходя из значений τ_b и τ (см. табл. 6.1, 6.3 и 7.11).

В результате перебора возможных комбинаций K_{nt} была установлена связь только между параметрами K_n , K_b и параметром $K_{1\tau} \cdot K_{nt}$, отражающим виды коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды, идентифицируемых по первой и последней релаксациям в диэлектрическом спектре.

Следовательно, согласно расшифровке спектров в подвижную часть остаточной нефти входят коллоидные частицы типа ФПС и мицеллообразные; связанной воды – НКМА граничного с породой слоя воды и фрагменты мономолекулярного слоя воды на поверхности порового пространства.

После воздействия на модель пласта реагентом вязкость подвижной составляющей остаточной нефти не изменяется при

$$-2 \leq K_n \leq 2, \quad (9.2)$$

увеличивается при

$$-12,3 \leq K_{\text{н}} < -2, \quad (9.3)$$

уменьшается при

$$2 < K_{\text{н}} \leq 41. \quad (9.4)$$

Вязкость подвижной составляющей связанной воды не изменяется при

$$-2 \leq K_{\text{в}} \leq 2, \quad (9.5)$$

увеличивается при

$$-13 \leq K_{\text{в}} < -2, \quad (9.6)$$

уменьшается при

$$2 < K_{\text{в}} \leq 6,9. \quad (9.7)$$

Исходя из неравенств (9.2) – (9.7), были установлены критерии качественной оценки изменения вязкости пластовых флюидов после закачки в модель пласта раствора реагента по параметру $K_{1\tau} \cdot K_{m\tau}$.

Вязкость подвижной составляющей остаточной нефти не изменяется при

$$-47,3 \leq K_{1\tau} \cdot K_{m\tau} < -7,6, \quad (9.8)$$

увеличивается при

$$-7,6 \leq K_{1\tau} \cdot K_{m\tau} \leq 941, \quad (9.9)$$

уменьшается при

$$-369 \leq K_{1\tau} \cdot K_{m\tau} < -47,3. \quad (9.10)$$

Вязкость подвижной составляющей связанной воды не изменяется при

$$-\infty < K_{1\tau} \cdot K_{m\tau} < -43,2 \text{ и} \quad (9.11)$$

$$63,9 < K_{1\tau} \cdot K_{m\tau} < +\infty, \quad (9.12)$$

увеличивается при

$$-43,2 \leq K_{1\tau} \cdot K_{m\tau} < 61,6, \quad (9.13)$$

уменьшается при

$$61,6 < K_{1\tau} \cdot K_{m\tau} \leq 63,9. \quad (9.14)$$

В качестве примера рассмотрено вытеснение нефти из модели пластов AB_{2-3} Самотлорского месторождения концентрированным водным раствором хлорного железа с НПАВ АФ-9 при температуре 353 К (см. рис. 7.9, 9.1 и 9.2). Определенные с использованием формул (8.11) и (9.1) параметры $K_{1\tau} \cdot K_{m\tau}$, K_n и K_v составляют соответственно -13,2; 1 и -12,8. Согласно неравенствам (9.2), (9.6), (9.8) и (9.13) вязкость подвижной составляющей остаточной нефти не изменяется, связанной воды увеличивается.

Вычисленное изменение вязкости нефтяной фазы $\Delta\eta_n = \xi |K_n| \cdot 100 = 7 \%$ (незначительное изменение), а прирост вязкости водной фазы $\Delta\eta_v = \xi |K_v| \cdot 100 = 90 \%$. Экспериментально подтверждено – непроизводительные потери реагентов ФХ-методов в межскважинном пространстве пласта в основном обусловлены их необратимым поглощением подвижной составляющей связанной воды.

Практические результаты представленного методического подхода согласуются с рассмотренным механизмом нефтеотдачи, а сам подход может претендовать на универсальность по мере накопления данных о параметрах $K_{m\tau}$, K_n и K_v , особенно для гидрофобных карбонатных коллекторов.

9.2. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПОЛЯ ИНТЕНСИВНЫХ НИЗКОЧАСТОТНЫХ УПРУГИХ КОЛЕБАНИЙ НА ЛОКАЛЬНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ¹

Исследования методом спиновго зонда влияния воздействия упругих колебаний на локальную подвижность пластовых флюидов были проведены применительно к условиям ограничения притока воды или газа в добывающие скважины нефтеносных карбонатных коллекторов. Промысловыми испытаниями косвенно было установлено – положительный фактор воздействия упругими колебаниями на процесс водоизоляции призабойной зоны пласта с применением различных химических реагентов проявляется не только в более тонком диспергировании водоизолирующего материала, но и в активном влиянии на пластовую систему, в первую очередь на пластовые флюиды [32, 39, 105].

Методом спиновго зонда был изучен ряд материалов и

¹ Раздел составлен совместно с Р.Н. Камаловым, И.А. Туфановым, А.В. Овсяковым и Г.А. Сулеймановым.

входящих в них компонентов, применяемых в технологиях водо- и газоизоляции пластов:

техническая хлоркальциевая вода плотностью $d_4^{20} = 1,18 \text{ г/см}^3$;

смесь CaCl_2 и ДМФА в технической воде с массовой долей соответственно 5 и 20 %;

смесь кальцинированной соды и силикат-глыбы (чистое жидкое стекло) в пресной воде с массовой долей соответственно 5 и 10 % (смесь осадкообразующих реагентов);

водный раствор коллоидного осадка CaSiO_3 и CaCO_3 , являющегося продуктом химической реакции между смесью осадкообразующих реагентов и раствором CaCl_2 в технической воде с массовой долей 5 %;

товарная девонская нефть Ново-Елховской площади;

углеводородный дистилат;

смесь нефраса А 150/330, дистилата и ДМФА с объемной долей соответственно 45, 45 и 10% (аналог растворителя № 1);

смесь ново-елховской нефти и дистилата с объемной долей соответственно 60 и 40 %;

смесь ново-елховской нефти и аналога растворителя № 1 в соотношении 1:1;

раствор связывающего реагента БК-6 в бензине Аи-76 с массовой долей 3 % (присадка-1 с вязкостью $6 \text{ мм}^2/\text{с}$ при температуре 293 К);

высоковязкая товарная нефть Кенкиякского месторождения (Республика Казахстан) с вязкостью $142 \text{ мм}^2/\text{с}$ при температуре 293 К;

маловязкая нефть Жанажольского месторождения (Республика Казахстан) с вязкостью $3 \text{ мм}^2/\text{с}$ при температуре 293 К;

смесь жанажольской и кенкиянской нефтей с объемной долей соответственно 20 и 80 % с вязкостью $26,2 \text{ мм}^2/\text{с}$;

раствор присадки-1 в кенкиянской нефти с объемной долей 10 %;

водонефтяная эмульсия (1:1) на основе смеси жанажольской и кенкиянской нефтей и пластовой воды Жанажольского месторождения плотностью $d_4^{20} = 1,03 \text{ г/см}^3$.

Основной задачей исследования изоляционных материалов и их компонентов методом спинового зонда является использование полученных для них данных для достоверной интерпретации результатов определения локальной подвижности пластовых флюидов в образцах горных пород после проведения на них гидродинамического моделирования процесса водо- или газо-

изоляции ПЗП с применением химических реагентов в поле упругих колебаний и без него с целью получения информации о влиянии упругих колебаний на структурно-механические свойства указанных флюидов.

9.2.1. Локальная подвижность изоляционных материалов и их компонентов

Результаты измерений времени вращения τ_{R1} водорастворимого зонда R1 в технической воде и водных растворах реагентов при температурах 293, 303, 313 и 323 К свидетельствуют о независимости для данных материалов величины τ_{R1} от температуры. В табл. 9.3 приведены средние значения τ_{R1} для этих систем в изученной области температур.

Из представленных средних величин τ_{R1} видно, что в исследованных системах они близки к предельному значению времени вращения зонда R1, при котором еще возможно корректное измерение методом спинового зонда. Поэтому погрешность измерения в этом случае заметно увеличивается.

Подвижность зонда R1 в водном растворе коллоидного осадка $\text{CaSiO}_3 + \text{CaCO}_3\downarrow$, компоненты которого используются для снижения проницаемости водопроводящих каналов пласта [5, 62, 105], увеличивается в 1,6 раза по сравнению с аналогичным параметром для технической воды. Подобное явление наблюдается в ранее рассмотренном случае связанной воды модели пластов $D_{1,2}$ Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ) [73]. Следовательно, структуры связанной воды изучаемого осадка аналогичны по строению структурам данной воды указанной модели пластов, а внутренние полости таких структур заполнены водой, имеющей более низкую степень структурирования, чем у свободной воды.

Таблица 9.3

Величины τ_{R1} , характеризующие техническую воду и водные растворы реагентов в области температур 293–323 К

Объект зондирования	Время вращения τ_{R1} , нс
Техническая вода	0,029
Смесь CaCl_2 и ДМФА в технической воде	0,035
Смесь кальцинированной соды и силикат-глыбы в пресной воде	0,023
Водный раствор коллоидного осадка $\text{CaSiO}_3 + \text{CaCO}_3\downarrow$	0,018

На рис. 9.3 в качестве примера представлены в интервале температур от 293 до 338 К температурные зависимости времени вращения τ_{R6} нефтерастворимого зонда R6 в нефтях и водонефтяной эмульсии (1:1), в качестве нефтяной фазы которой использована смесь жанажольской и кенкиякской нефтей. Они подчиняются уравнению Аррениуса (1.6). Аналогичные зависимости параметра τ_{R6} в области температур от 293 до 323 К для растворителей на углеводородной основе, способных расслаивать на две фазы ново-елховскую нефть с выделением осадка асфальтосмолистых веществ, и их смесей с данной нефтью, имеют неаррениуссовский вид, т.е. понятие энергии активации U_a зонда R6 в данном случае неприменимо. Также как и для ново-елховской нефти, для этих систем в табл. 9.2.2 приведены формально определенные значения энергии активации радикала R6 и времени вращения τ_{R6} , измеренного при температуре 313 К. Поскольку зависимость $\lg \tau_{R6} - (1/T)$ для смеси ново-елховской нефти и аналога растворителя № 1 характеризуется ярко выраженным перегибом в области темпе-

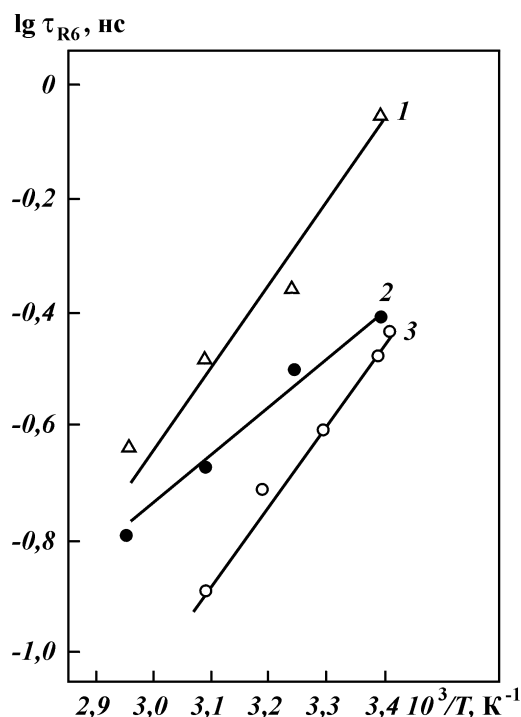


Рис. 9.3. Температурные зависимости времени вращения τ_{R6} нефтерастворимого зонда R6 для кенкиякской нефти (1), водонефтяной эмульсии (2) и ново-елховской нефти (3)

Таблица 9.4

Величины τ_{R6} и U_a , характеризующие ново-елховскую нефть, смеси с ней растворителей и растворители

Объект зондирования	Энергия активации U_a , кДж/моль	Время вращения τ_{R6} , нс
Ново-елховская нефть	25,4	0,194
Аналог растворителя № 1	0,0	~0,010
Углеводородный дистилат	0,0	0,040
Смесь нефти и дистилата	3,0	0,319
Смесь нефти и аналога раство- рителя № 1	19,1 ± 7	0,0492

ратуры 303 К, то по ней формально вычислены энергии активации зонда R6 в интервалах температур 293–303 и 303–323 К.

Полученное значение энергии активации зонда R6 для ново-елховской нефти сопоставимо по величине с ожидаемым для свободных жидкостей [15]. По порядку величины значения τ_{R6} для этой нефти (см. рис. 9.3 и табл. 9.4) коррелируют с аналогичными величинами для исследованных нефтей (см. табл. 9.2) и макроскопической вязкостью извлекаемых девонских нефтей.

В отличие от смеси ново-елховской нефти с дистилатом, смесь этой нефти с аналогом растворителя № 1 характеризуется фазовым переходом в области температуры 303 К типа расслоения смеси на несколько фаз, включая и твердую фазу. Судя по значениям τ_{R6} в интервале температур 293 Р 323 К (0,0575–0,0389 нс), фаза, определившая результат зондирования смеси радикалом R6, является маловязкой. Наличие твердой фазы косвенно определяется тем, что значения τ_{R6} для изучаемой смеси почти на порядок меньше по величине аналогичный параметр, характеризующий смесь ново-елховской нефти с дистилатом, а также визуальными наблюдениями – установлен в заметном количестве осадок, состоящий из асфальтенов или асфальтосмолистых веществ.

Наряду с кенкиякской нефтью и водонефтяной эмульсией, в табл. 9.5 представлены значения энергии активации нефте-растворимого зонда R6 и параметра τ_{R6} , измеренного при температурах 308 и 338 К, для жанажольской нефти и смеси жанажольской и кенкиякской нефтей. Поскольку зависимости $\lg \tau_{R6} - (1/T)$ для этих систем имели неаррениуссовский вид в области температур от 293 до 338 К, энергии активации для них определены формально. Температурная зависимость τ_{R6} для жанажольской нефти имеет выраженный перегиб вблизи температуры 308 К. По ней формально вычислены энергии

Таблица 9.5

Величины τ_{R6} и U_a , характеризующие кенкиякскую и жанажольскую нефти, смесь этих нефтей и водонефтяную эмульсию

Объект зондирования	Энергия активации U_a , кДж/моль	Время вращения τ_{R6} , нс	
		при 308 К	при 338 К
Кенкиякская нефть	26,3	0,43	0,23
Водонефтяная эмульсия	16,0	0,31	0,16
Жанажольская нефть	27,3±5,8	0,046	0,037
Смесь жанажольской и кенкиякской нефтей	12,4±33,1	0,33	0,16

активации зонда R6 в интервалах температур 293–308 и 308–338 К. Зависимость $\tau_{R6}(T)$ для смеси нефтей характеризуется перегибом в области температуры 323 К. Для нее формально определены величины U_a в температурных интервалах 294–323 и 323–338 К.

Для кенкиякской нефти энергия активации зонда R6 сравнима с известными значениями этого параметра для свободных жидкостей [15]. Значения τ_{R6} , относящиеся к жанажольской и кенкиякской нефтям, коррелируют с величинами их макроразвязностей.

Для жанажольской нефти и смеси нефтей в областях температур соответственно 308 и 323 К наблюдается фазовый переход типа микрорасслоения системы.

Энергия активации радикала R6 в нефтяной фазе водонефтяной эмульсии близка по величине к аналогичной характеристике для свободных жидкостей [15]. Из приведенных данных по τ_{R6} для смеси жанажольской и кенкиякской нефтей и эмульсии следует, что подвижность молекул нефтерастворимого зонда R6 не меняется при переходе смеси нефтей из однородного состояния в водонефтяную эмульсию. Приведенная на рис. 9.4 температурная зависимость времени вращения τ_{R1} во-

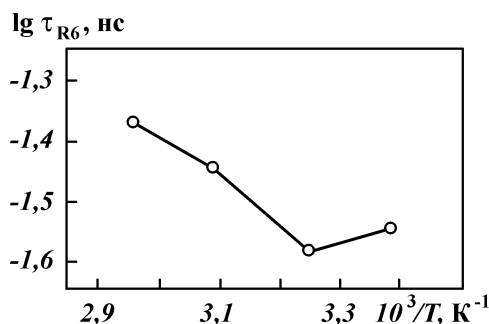


Рис. 9.4. Температурная зависимость времени вращения τ_{R6} водорастворимого зонда R1 для водонефтяной эмульсии

дорастворимого зонда R1 в водной фазе эмульсии имеет явно неаррениуссовский вид в области температур от 295 до 338 К. Значение τ_{R1} увеличивается с ростом температуры, что указывает на неожиданные особенности изменения микровязкости водной фазы эмульсии при постоянстве величины этого параметра в сходном температурном интервале для свободной воды (техническая вода). Зависимость $\lg \tau_{R1} - (1/T)$ для эмульсии характеризуется экстремумом и перегибом вблизи температур соответственно 308 и 323 К. Если предположить аналогию структурно-механических свойств различных видов связанной воды на поверхности горной породы и водной фазы эмульсии, то при температурах, превышающих 308 и 323 К, должны наблюдаться фазовые переходы соответственно рыхлосвязанной и физически связанной воды в водной фазе эмульсии в свободную воду [41]. В действительности – отмечается выделение фазы свободной воды при структурировании этих видов связанной воды. Об этом свидетельствуют значения τ_{R1} для эмульсии при температурах 323 и 338 К соответственно 0,036 и 0,043 нс, заметно превышающие аналогичную величину для технической воды.

По сравнению со свободной водой подвижность молекул водорастворимого зонда R1 в водной фазе изученной эмульсии уменьшается в 1,24–1,5 раза. Полученная информация о локальной подвижности нефтяной и водной фаз этой эмульсии согласуется с аналогичной для исследованных ранее водонефтяных эмульсий [79].

Часть температурных зависимостей времени вращения τ_{R6} радикала R6 в растворе присадки – 1 в кенкиякской нефти, измеренных в интервале температур от 294 до 338 К в различные моменты времени после приготовления этого раствора, приведена на рис. 9.5. Присадка-1 имеет значение $\tau_{R6} = 0,055$ нс при температуре 295 К. Раствор этой присадки в нефти через пять часов после его приготовления характеризовался зависимостью $\lg \tau_{R6} - (1/T)$, имеющей перегиб в области температуры 308 К. По этой зависимости были формально определены значения энергии активации зонда R6 в температурных интервалах 295–308 и 308–328 К. В табл. 9.6 представлены значения макроскопической вязкости η , определенные при температуре 293 К, энергии активации зонда R6, времени вращения τ_{R6} , измеренные при температурах 308 и 338 К, и относящиеся к нефтяному раствору присадки-1 в различные моменты времени t после его приготовления.

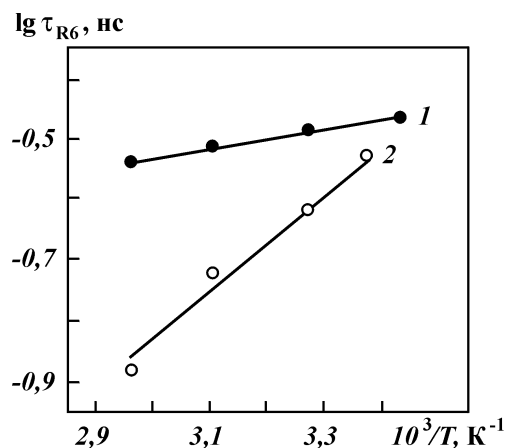


Рис. 9.5. Температурные зависимости времени вращения τ_{R6} нефтерастворимого зонда R6 для раствора присадки-1 в кенкиякской нефти через 0 (1) и 51 ч (2) после его приготовления

С течением времени после приготовления нефтяного раствора присадки-1 сложным образом происходит структурирование этой системы. Примерно через 29 ч в растворе формируются структуры, определяющие заметное увеличение макровязкости раствора (в 1,5–1,8 раза) и снижение микровязкости в 1,4–2,2 раза по сравнению с данными параметрами этого раствора в промежуток времени 0–5 ч после его приготовления. Возникшие структуры являются сетчатыми надмолекулярными образованиями, основу узлов их пространственной сетки составляют зацепления макромолекул реагента БК-6 или ассоциаты сегментов этих макромолекул. Исходя из соотношения (1.7), с учетом изменений значений энергии активации зонда R6 от времени t , можно сделать заключение, что с течением времени увеличивается энтальпийная составляющая (энергия

Таблица 9.6

Величины η , U_a , τ_{R6} , характеризующие раствор присадки-1 в кенкиякской нефти в различные моменты времени t после его приготовления

Время t , ч	Макровязкость η , мм ² /с	Энергия активации U_a , кДж/моль	Время вращения τ_{R6} , нс	
			при 308 К	при 338 К
0	62	3,0	0,33	0,29
4,5	51	—	—	—
5	—	17,8±5,8	0,34	—
20,5	51	—	—	—
24	—	11,5	0,30	0,19
25	56,7	—	—	—
29	93,6	—	—	—
51	—	16,0	0,24	0,13

активации текучести жидкости) при структурировании изучаемой системы, доходя через время, большее 29 ч, до значения близкого к энергии активации свободных жидкостей. Через промежуток времени, превышающий 5 ч, начинается структурирование раствора присадки-1 в кенкиякской нефти, интенсивность которого резко растет с увеличением времени хранения этого раствора. Начало структурирования данной системы отмечается по зависимости $\lg \tau_{R6} - (1/T)$, относящейся к времени хранения раствора $t = 5$ ч, где в области температуры 308 К наблюдается фазовый переход типа микрорасслоения изучаемой системы на две фазы ($U_a = 17,8 \pm 5,8$ кДж/моль).

9.2.2. Влияние вибровоздействия на локальную подвижность нефтяной и водной фаз обводненных карбонатов после их изоляции

Для исследований методом спинового зонда были использованы карбонаты, отобранные из продуктивного интервала пласта Р1-с Грачевского месторождения. После полного обводнения карбонатов по ОСТ 39-195-86 в них закачивали изоляционный состав на основе связывающего высокомолекулярного реагента БК-1 и высоковязкой нефти. Реагент БК-1 был растворен в дизтопливе с массовой долей 3 % (присадка-2). Высоковязкая нефть была представлена раствором товарного битума в новелховской нефти с объемной долей 10 %. Эта доля присадки-2 в высоковязкой нефти составляла 10 %. В ходе гидродинамического моделирования процесса изоляции в водную и нефтяную фазы карбонатов были введены нитроксильные радикалы – R1 и R6. Были изучены карбонаты после их изоляции как без вибровоздействия, так и с ним. В последнем случае – после окончания изоляции с использованием указанного состава карбонат подвергался вибровоздействию с частотой 12 Гц в течение 1 ч на установке УВМТ-12-250. Данная частота входит в диапазон частот, в котором работают генераторы жидкостные типа ГД2В, обеспечивающие эффективное виброволновое воздействие на ПЗП песчаниковых и карбонатных коллекторов нефти [32, 63].

Регистрируемый сигнал от изолированных карбонатов представлял из себя суперпозицию спектров ЭПР спинового зонда R1 (или R6) и парамагнитного центра карбонатной породы – M_{π}^{2+} .

На рис. 9.6 изображена зависимость макровязкости η , а на

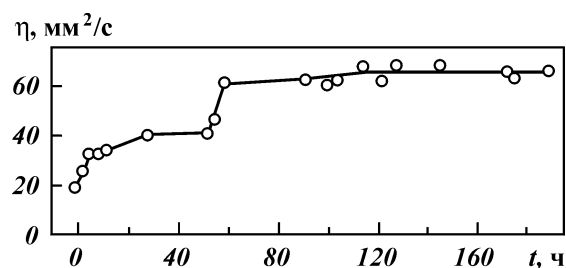


Рис. 9.6. Зависимость макровязкости η раствора присадки-2 в товарном битуме и ново-елховской нефти от времени t , истекшего после его приготовления, при температуре 303 К

рис. 9.7 – температурные зависимости времени вращения τ_{R6} нефтерастворимого зонда R6 для изоляционного состава от времени t , истекшего после его приготовления. В табл. 9.7 приведены энергии активации зонда R6 и времена вращения τ_{R6} , измеренные при температурах 293 и 343 К, и характери-

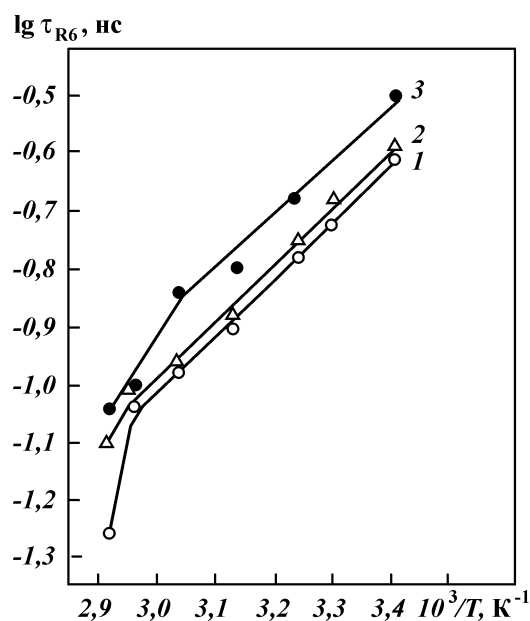


Рис. 9.7. Температурные зависимости времени вращения τ_{R6} нефтерастворимого зонда R6 для раствора присадки-2 в смеси товарного битума с ново-елховской нефтью по истечении 1 ч (1), 6 ч (2) и 30 ч (3) после его приготовления

Таблица 9.7

Величины U_a , τ_{R6} , характеризующие раствор присадки-2 в смеси товарного битума с ново-елховской нефтью в различные моменты времени t после его приготовления

Время t , ч	Энергия активации U_a , кДж/моль	Время вращения τ_{R6} , нс	
		при 293 К	при 343 К
1	19±83	0,247	0,055
6	19±39	0,258	0,079
30	19±29,5	0,317	0,092

зующие указанный состав в различные моменты времени после его приготовления. Температурные зависимости τ_{R6} имеют перегибы в области высоких температур исследованного интервала 293 – 343 К. Поэтому энергии активации зонда R6 определены формально.

Ступенчатый ход зависимости макровязкости от времени свидетельствует о фазовом переходе “вязкий раствор – псевдогель – гель” в изоляционном составе на основе присадки-2 с ростом времени после его приготовления. Судя по величинам времен вращения τ_{R6} , локальная подвижность изоляционных составов на основе присадок-1 и -2 лежит в пределах, характерных для ранее изученных извлекаемых, пластовых и остаточных нефтей песчаниковых продуктивных коллекторов. В стадии названного фазового перехода “вязкий раствор – псевдогель” для обоих изоляционных составов промежутков времени 0–6 ч после их приготовления характеризуется фазовыми переходами типа микрорасслоения системы на две фазы, определяемыми по перегибам на температурных зависимостях τ_{R6} , и фазовым переходом во времени – начало структурирования обоих изоляционных составов (см. табл. 9.6 и 9.7). Вместе с тем, в промежуток времени ~6–25 ч зависимости $\eta(t)$, $U_a(t)$ и $\tau_{R6}(t)$ для данных изоляционных составов отличаются, свидетельствуя о различной интенсивности их структурирования в этот период времени.

На рис. 9.8 и 9.9 изображены температурные зависимости времени вращения τ_{R6} зонда R6 для модели обводненного карбонатного пласта P1-s в различные моменты времени после окончания ее изоляции составом на основе присадки-2 соответственно без применения вибровоздействия и с ним. В отличие от температурных зависимостей τ_{R6} для изоляционного состава на основе присадки-2, некоторые аналогичные зависимости для изолированной с вибровоздействием и без него модели пласта P1-s имеют перегибы и даже слабый экстремум

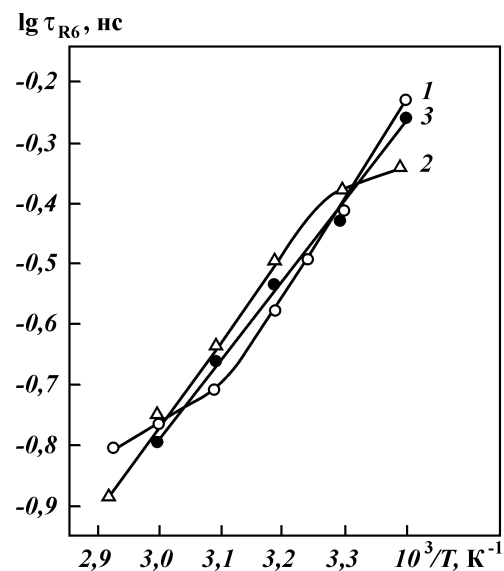


Рис. 9.8. Температурные зависимости времени вращения τ_{R6} нефтерастворимого зонда R6 для модели обводненного карбонатного пласта P1-S Грачевского месторождения по истечении 29 ч (1), 103 ч (2) и 201 ч (3) ч после ее изоляции раствором присадки-2 в товарном битуме и ново-елховской нефти

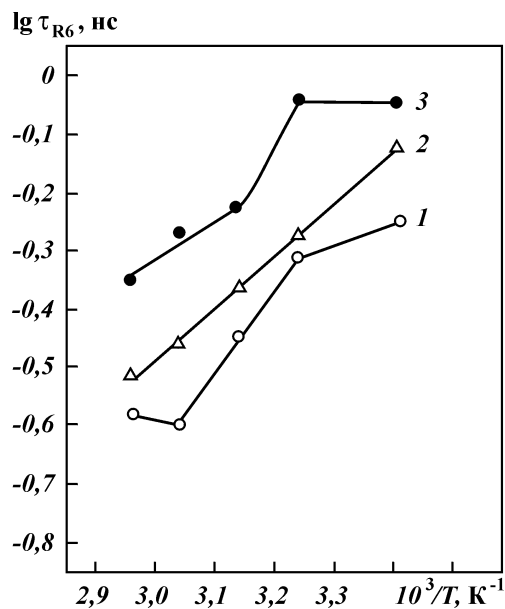


Рис. 9.9. Температурные зависимости времени вращения τ_{R6} нефтерастворимого зонда R6 для модели обводненного карбонатного пласта P1-S Грачевского месторождения по истечении 2 ч (1), 23 ч (2) и 146 ч (3) ч после ее изоляции с воздействием раствором присадки-2 в товарном битуме и ново-елховской нефти

как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной областях исследованного интервала температур (293–343 К). Отмеченные перегибы свидетельствуют о микрорасслоении нефтяной фазы изолированной модели на две фазы, а слабый экстремум отражает начало выделения свободной углеводородной жидкости из этой фазы.

Для данных моделей значения τ_{R6} заметно превышают идентичные для изученных ранее извлекаемых, пластовых, остаточных нефтей и изоляционного состава на основе присадки-2. Для зависимостей $\tau_{R6}(T)$, характеризующихся экстремумами и перегибами, величины энергии активации зонда R6 определены формально.

В табл. 9.8 и 9.9 размещены энергии активации зонда R6 и времена вращения τ_{R6} , измеренные при температурах 293, 333, 338 и 343 К, в различные моменты времени после окончания изоляции модели без вибровоздействия и с ним.

В промежуток времени, в котором происходит стадия фазового перехода “псевдогель – гель” (см. рис. 9.6), микровязкость подвижной составляющей нефтяной фазы изолированной с вибровоздействием модели пласта увеличивается в 1,3–2,8 раза по сравнению с аналогичным параметром для этой модели, но изолированной без вибровоздействия.

Энергия активации зонда R6, формально определенная в средней области исследованного температурного интервала

Таблица 9.8

Величины U_a и τ_{R6} , характеризующие обводненную модель пласта P1-s в различные моменты времени t после ее изоляции составом на основе присадки-2

Время t , ч	Энергия активации U_a , кДж/моль	Время вращения τ_{R6} , нс		
		при 293 К	при 333 К	при 343 К
29	28, ±11	0,585	0,170	0,157
103	7,7 ± 25,4	0,455	0,175	0,129
201	22,8	0,545	0,158	–

Таблица 9.9

Величины U_a и τ_{R6} , характеризующие обводненную модель пласта P1-s в различные моменты времени t после ее изоляции с вибровоздействием составом на основе присадки -2

Время t , ч	Энергия активации U_a , кДж/моль	Время вращения τ_{R6} , нс	
		при 293 К	при 338 К
2	6,2 ± 26,3 ÷ –3,4	0,565	0,266
23	16,6	0,763	0,307
146	0 ÷ 36 ÷ 12	0,885	0,444

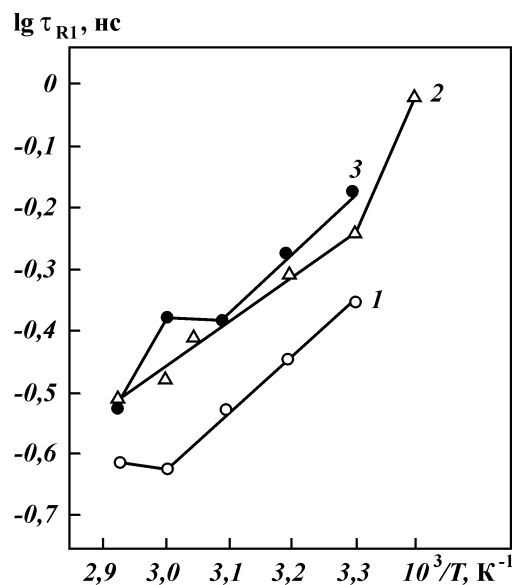


Рис. 9.10. Температурные зависимости времени вращения τ_{R1} водорастворимого зонда R1 для модели обводненного карбонатного пласта P1-S Грачевского месторождения по истечении 6 ч (1), 52 ч (2) и 174 ч (3) после ее изоляции раствором присадки-2 в товарном битуме и ново-елховской нефти

293–343 К, в промежуток времени 103 – 201 ч после окончания изоляции модели с вибровоздействием и без него, сопоставима по величине с энергиями активации свободных жидкостей. При изоляции модели пласта с вибровоздействием эта энергия увеличивается в 1,4–1,6 раза. Вибровоздействие приводит к увеличению межмолекулярного взаимодействия в подвижной составляющей нефтяной фазы изолируемой обводненной модели пласта P1-s.

В период времени 0–30 ч, соответствующий стадии фазового перехода “вязкий раствор – псевдогель” (см. рис. 9.6), микровязкость подвижной составляющей нефтяной фазы модели пласта после изоляции с вибровоздействием и без него увеличивается в 1,7–3,1 раза по отношению к величине аналогичного параметра для изоляционного состава на основе присадки-2. При этом формально определенная энергия активации зонда R6 в этих системах сравнима по величине с энергиями активации свободных жидкостей и выше аналогичной энергии, характеризующей состав на основе присадки-2, в 0,9–1,5 раза. Изоляция модели с вибровоздействием и без него по отноше-

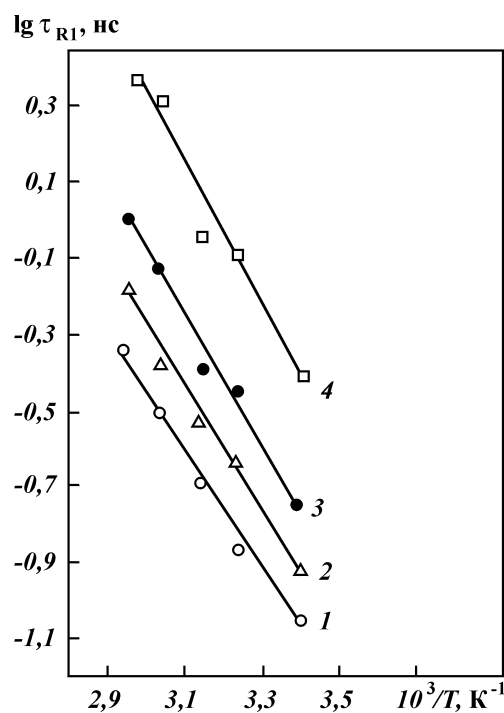


Рис. 9.11. Температурные зависимости времени вращения τ_{R1} водорастворимого зонда R1 для модели обводненного карбонатного пласта P1-S Грачевского месторождения по истечении 1,5 ч (1), 4 ч (2), 21 ч (3) и 46 ч (4) после ее изоляции с вибровоздействием раствором присадки-2 в товарном битуме и нововелховской нефти

нию к указанному составу сопровождается тенденцией к усилению межмолекулярного взаимодействия в подвижной составляющей нефтяной фазы модели пласта P1-s в первые 30 ч после окончания закачки в нее изоляционного состава.

На рис. 9.10 и 9.11 изображены температурные зависимости времени вращения τ_{R1} водорастворимого зонда R1 для модели обводненного карбонатного пласта P1-s в различные моменты времени после окончания ее изоляции составом на основе присадки-2 соответственно без применения вибровоздействия и с ним. Эти температурные зависимости имеют явно неаррениуссовский вид. Для них энергии активации зонда R1 определены формально.

В табл. 9.10 и 9.11 приведены энергии активации зонда R1 и времена вращения τ_{R1} , измеренные при температурах 293,

Таблица 9.10

Величины U_a и τ_{R1} , характеризующие обводненную модель пласта P1-s в различные моменты времени t после ее изоляции составом на основе присадки-2

Время t , ч	Энергия активации U_a , кДж/моль	Время вращения τ_{R1} , нс		
		при 293 К	при 303 К	при 343 К
6	16 ± -2	–	0,435	0,239
52	42,9 ± 13,4	0,947	0,567	0,310
174	17,8 ± -1,7 ± 31,8	–	0,653	0,293

Таблица 9.11

Величины U_a и τ_{R1} , характеризующие обводненную модель пласта P1-s в различные моменты времени t после ее изоляции с вибровоздействием составом на основе присадки-2

Время t , ч	Энергия активации U_a , кДж/моль	Время вращения τ_{R6} , нс	
		при 293 К	при 338 К
1,5	–31	0,087	0,471
4	–31	0,119	0,660
21	–31	0,177	1,004
46	–31	0,388	2,310

303, 338 и 343 К в различные моменты времени после окончания изоляции модели пласта P1-s без вибровоздействия и с ним.

В случае изоляции модели обводненного карбонатного пласта P1-s без вибровоздействия, судя по величинам τ_{R1} (см. рис. 9.10 и табл. 9.10), локальная подвижность составляющей связанной воды в интервале температур от 293 до 343 К ниже в 8,2–33 раза этого параметра для свободной воды (техническая вода). Для сравнения – локальная подвижность указанной составляющей связанной воды в моделях остаточной нефти на основе песчаников при температуре 297 К в 1,5–2 раза меньше локальной подвижности свободной воды. Определенная с использованием полученного при данной температуре значения τ_{R1} (см. рис. 9.10) локальная подвижность подвижной составляющей связанной воды в модели карбонатного пласта ниже в 10–14 раз аналогичной характеристики для моделей остаточной нефти на основе песчаников. Поскольку в песчаниковых моделях содержится в заметном количестве свободная вода, то названная подвижность связанной воды в них в реальности будет меньше, чем определенная методом спинового зонда.

Температурные зависимости τ_{R1} для изолированной без вибровоздействия модели пласта P1-s (см. рис. 9.10) характеризуются перегибами и слабыми экстремумами. Такой экстремум

в высокотемпературной части исследованного температурного интервала на зависимости $\tau_{R1}(T)$, относящийся к времени, истекшему после окончания изоляции модели – 6 ч, свидетельствует о склонности к выделению свободной воды из подвижной составляющей связанной воды. Перегиб в низкотемпературной части на зависимости $\tau_{R1}(T)$ (время после окончания изоляции модели – 52 ч) обусловлен микрорасслоением указанной составляющей связанной воды на две фазы. Экстремумы в высокотемпературной части зависимости $\tau_{R1}(T)$, соответствующей времени после окончания изоляции модели – 174 ч, отражают начало выделения свободной воды из подвижной составляющей связанной воды. По интервалам зависимостей $\tau_{R1}(T)$, характеризующимся аррениуссовским видом, определены энергии активации зонда R1. Они лежат в пределах 13,4–17,8 кДж/моль, т.е. близки к энергиям активации свободных жидкостей, меньше в 2–2,6 раза энергии активации зонда R1 в связанной воде сложных моделей остаточной нефти на основе песчаников. По отношению к связанной воде этих моделей, межмолекулярное взаимодействие в подвижной составляющей связанной воды в рассматриваемой модели карбонатного пласта ослаблено. Данная составляющая связанной воды, как следует из проведенного анализа зависимостей $\tau_{R1}(T)$, менее устойчива, чем подвижная часть связанной воды в сложных моделях остаточной нефти на основе песчаников.

Вибровоздействие на частоте 12 Гц на обводненную модель карбонатного пласта после окончания ее изоляции приводит к ярко выраженному фазовому переходу – выделению свободной воды из подвижной составляющей связанной воды в области температур от 293 до 338 К в период времени от 1,5 до 46 ч после прекращения вибровоздействия (см. рис. 9.10 и 9.11). Этот переход четко фиксируется по смене знака энергии активации зонда R1 с положительного (см. табл. 9.10) на отрицательный (см. табл. 9.11). С ростом времени после окончания вибровоздействия на изолированную модель пласта в указанном интервале температур время вращения τ_{R1} увеличивается в 4,5–4,9 раза, т.е. локальная подвижность подвижной составляющей связанной воды соответственно эквивалентно уменьшается. Соотношение локальных подвижностей подвижных составляющих связанной воды в модели пласта в период времени 46–52 ч после окончания ее изоляции без вибровоздействия и с ним при низких температурах составляет 0,4, а при высоких – 7,2. Таким образом, вибровоздействие приводит к увеличению локальной подвижности подвижной составляющей

связанной воды в 2,5 раза при температуре 293 К, а при температуре 338 К – к ее уменьшению в 7,2 раза.

Наблюдаемый длительное время фазовый переход “выделение фазы свободной воды из подвижной фазы связанной воды” после окончания вибровоздействия на изолированную модель пласта Р1-с очевидно имеет отношение к эффекту “памяти” воды на это воздействие, исчезающему при замораживании и кипячении. Механизм “памяти” пока достаточно не изучен, но видимо связан со структурированием воды (О.А. Пономарев) [66]. Подобный подход пригоден и для объяснения также существующего длительное время после прекращения вибровоздействия на данную модель пласта, но менее ярко выраженного явления, чем названный фазовый переход, – заметное увеличение микровязкости (снижение локальной подвижности) нефтяной фазы и межмолекулярного взаимодействия в ней, поскольку подвижная нефть, также как и вода при теоретических исследованиях эффекта ее “памяти”, вполне корректно представляется линейным полимером со сшивками между цепями типа водородных связей.

Вибровоздействие на частоте 12 Гц активно влияет на локальную подвижность подвижных составляющих пластовых флюидов модели карбонатного пласта, существенно изменяя структурно-механические свойства, насыщающих ее нефтяной и водной фаз, особенно водной фазы.

В преимущественно гидрофобизированных водо- и нефтенасыщенных карбонатных породах доминирующую роль играют специфичные гидрофобные взаимодействия [104], определяя существенным образом структуру нефтяной фазы и влияя на структуру связанной воды, резко отличную от структуры такой воды в песчаниковых нефтяных коллекторах. Нефтерастворимый высокомолекулярный реагент БК-1 значительно усиливает эти взаимодействия. В соответствии с полученными результатами исследований методом спинного зонда, механизм ограничения притока воды или газа в добывающие скважины карбонатных коллекторов с использованием растворов реагентов типа БК-1 в высоковязкой нефти и поля низкочастотных упругих колебаний заключается в следующем.

В закачанном в ПЗП добывающей скважины карбонатного нефтеносного коллектора после небольшой оторочки воды, играющей роль газонепроницаемого экрана, растворе реагента типа БК-1 в высоковязкой нефти с течением времени происходит фазовый переход, подобный рассмотренному – “вязкий раствор – псевдогель – гель”. Время, в течение которого в закачанном растворе образуются гелеобразные структуры, ори-

ентировочно определяется по зависимости “макровязкость раствора – время” (см. рис. 9.6), измеренной при пластовой температуре. Одновременно под действием поля дальнодействующих поверхностных сил карбонатной породы протекает структурирование этого раствора, с течением времени приводящее к расслоению раствора на две совместно сосуществующие фазы. Неподвижная фаза на поверхности поры или трещины имеет твердокристаллическую структуру (молекулярные кристаллы), а малоподвижная фаза, расположенная в центральной части этих пустот, характеризуется гелеобразной структурой. Низкочастотные упругие колебания в процессе закачки нефтяного раствора реагента разрушают структуру связанной воды (по крайней мере физически связанной воды), переводя ее в свободную воду, которая вытесняется раствором реагента из зоны изолирующего воздействия. Создаются благоприятные условия для гидрофобного взаимодействия узлов пространственной сетки нефтяного раствора, представленных зацеплениями макромолекул реагента типа БК-1 или ассоциатами их сегментов, с поверхностью карбонатной породы и адсорбции на ней кинетических единиц этой сетки, являющихся преимущественно ассоциатами смол. Благодаря эффекту “памяти” нефти, упругие колебания уже после окончания воздействия ими повышают степень упорядоченности малоподвижной фазы нефтяного раствора реагента, дополнительно снижая ее подвижность. Таким образом, в порово-трещинном пространстве карбонатной породы образуется жестко сцепленная с ее поверхностью единая двухфазная система, состоящая из неподвижной и малоподвижной фаз, фазовая проницаемость которой для воды незначительна.

Поле низкочастотных упругих колебаний существенно повышает охват обрабатываемого пропластка изолирующим воздействием [32]. Это особенно важно при ограничении притока газа в скважину, вследствие его высокой проникающей способности. В данном случае охват обрабатываемого пропластка изолирующим воздействием должен быть полным.

Изложенный механизм изоляции притока газа и воды в добывающие скважины нефтеносных карбонатных коллекторов подтвержден результатами опытно-промышленных испытаний и внедрения разработанных авторами технологий с использованием растворов реагента БК-1 в высоковязких нефтях в сочетании с виброволновым воздействием на скважинах Жанажольского месторождения (пласт КТ-1) АО “Актобемунайгаз”, Ново-Елховской площади ОАО “Татнефть” (пласт C_1^{tur}) и Че-

тырмановского месторождения АНК “Башнефть” [32, 39, 59]. После изоляции как притока воды, так и притока газа скважины работают более 1–1,5 года с явным эффектом по дополнительной добыче нефти при незначительном содержании воды в добываемой продукции и без прорывов газа в эти скважины.

В Казахстане на Жанажольском месторождении АО “Актобемунайгаз” карбонатные коллектора московского яруса C_{2m} сложены известняками, доломитами и их переходными разностями, имеют значительную неоднородность. Тип коллекторов порово-кавернозный. Так, например, на скважине № 549, вскрывающей пласт в интервале перфорации 2839–2868 м, из-за прорыва газа из газовой шапки по интервалу 2839–2849 м средний дебит нефти снизился до 8 т/сут. После проведенных газоизоляционных работ прорывы газа не наблюдались и скважина стала работать фонтаном с дебитом по нефти, достигающим 30 т/сут. На полностью обводненной скважине № 131, вскрытой в интервале перфорации 2853–2866 м, после проведения водоизоляционных работ был полностью ограничен приток в нее воды.

В Татарстане и Башкортостане проведены водоизоляционные работы на малодебитных скважинах, вскрывающих карбонатные пласты, в основном, турнейского горизонта. Обводненность продукции скважин достигла 98 % преимущественно из-за прорыва подошвенных вод. В результате водоизоляционных работ содержание воды снизилось в среднем до 5 % при повышении дебита до 2–3 м³/сут.

Проведенные опытно-промысловые испытания показали, что технология с применением виброволнового воздействия позволяет эффективно осуществлять изоляционные работы по ограничению притока воды и газа в скважины при значительном снижении расходов реагентов, при этом процесс закачки реагентов осуществляется с существенно меньшим числом технических ограничений, т.е. обладает повышенной “гибкостью”.

В настоящее время технология изоляции водо-газопритокров успешно внедряется в ряде нефтегазодобывающих предприятий на различных месторождениях России и СНГ.

Глава 10

СВОЙСТВА ВОДЫ И УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА “ВОДА – УГЛЕВОДОРОД”, НАХОДЯЩИХСЯ В ПОРАХ И В ПРИСУТСТВИИ ВНЕШНИХ ВОЗ- МУЩЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ¹

Результаты экспериментальных исследований сложных моделей остаточной нефти методами диэлектрической спектроскопии и спинового зонда свидетельствуют о том, что в процессе вытеснения нефти из горной породы водой и водными растворами реагентов ФХ-методов вытесняющий агент и остаточная нефть сближаются по своим структурно-механическим свойствам со связанной водой. Отмечается заметное влияние на эффективность этого процесса при применении реагентов ФХ-методов различных видов связанной воды на поверхностях горной породы и пластовой нефти и их доминирующее значение при вытеснении нефти из области межскважинного пространства пласта большими оторочками водных растворов названных реагентов. Влиянием этих видов связанной воды и определяется низкая эффективность от применения данного метода увеличения нефтеотдачи пластов, сравнимая по этому параметру с обычным заводнением.

Проблема роли воды и гидрофобных взаимодействий в организации и функционировании нефтяных месторождений давно привлекает внимание исследователей. Уникальная роль воды заключается в том, что ее много в природе и она всегда присутствует и влияет на формирование и стабилизацию месторождений на границе контура вода – нефть. Поэтому имеется постоянный интерес к ней. Известно, что на эти процессы влияет слабое электромагнитное поле (ЭМП). Явление совместного сосуществования воды и нефти в одной поре – удобная модель для исследования границы раздела вода – нефть, а

¹ Глава составлена совместно с доктором физ.-мат. наук О.А. Пономаревым.

также гидрофобных взаимодействий и структурно-функциональных особенностей месторождений.

Известно, например, что под влиянием импульсного магнитного поля частотой 8 Гц и индукцией 5 мкТл изменяется динамическое равновесие в системе “бензол – вода – углеводороды” в сторону вытеснения бензола из клатратных полостей воды в углеводородную часть чистого бензола или в углеводороды, т.е. растворимость бензола в воде уменьшается под влиянием поля. Такие воздействия легко можно создать непосредственно или переменным внешним давлением.

Взаимодействие нефти с пористыми средами осуществляется посредством гидрофобных взаимодействий и их изменение является ключевым механизмом регулирования активности вытеснения нефти. Незначительные, но синхронные изменения констант равновесия в сторону диссоциации – ассоциации могут одновременно отразиться как на активности множества процессов взаимодействия в пласте, так и на их ритмике. Факт синхронизации под действием ЭМП установлен для ряда случаев.

Есть еще одно обстоятельство. Процесс растворения газов в водных средах имеет сходный с углеводородами механизм. Он также сопровождается структурированием воды и образованием клатратных полостей, в которых заключены молекулы газов. Можно ожидать, что воздействие ЭМП будет приводить к снижению растворимости газов в водных средах. Это дает возможность создания новых технологий газо-водоизоляции обводненных пластов и совершенствования существующих технологий.

Движение атомов водорода в системах с водородными связями играет важную роль в процессах переноса, вызывая ряд тонких нелинейных и квантовых эффектов. Они особенно важны в микроволновом диапазоне энергий и при фазовых и конформационных переходах в системе, которые часто встречаются в системах с сорбцией и десорбцией.

Мы предполагаем, что структуру жидкой воды можно приближенно рассматривать как скрученную ленту, составленную из пар молекул воды, соединенных водородными связями. Края лент на различных участках связываются между собой оставшимися незадействованными Н-связями, что создает трехмерную сетку специальной структуры. Этими же свойствами обладают и некоторые линейные полимеры, например ДНК, и водосодержащие сегнетоэлектрики типа триглицинсульфата и сегнетовой соли. Для этих систем электрические и магнитные поля и ЭМП влияют на положение точек фазового перехода, сдвигая температуру перехода и размывая сам переход. Уже

поля напряженностью $10^{+6}-10^{+7}$ В/м меняют свойства указанных веществ, являясь критическими коэрцетивными полями для сегнетоэлектриков и внутренними полями для пор. Заряженные ионы в воде из-за наличия у них внутренних электрических и (или) магнитных полей искажают сетку водородных связей в воде. Это ведет к образованию стенок между компактами из воды или появлению кластеров (доменов). Деформационная полоса ИК поглощения ОН-группы водных растворов солей изменяется на величину $6-7 \text{ см}^{-1}$ (200 ГГц) для ионов Fe^{+3} и Be^{+2} . Известна роль Н-связи как “спускового механизма”, индуцирующего изменение спонтанной поляризации и переполяризации при фазовых переходах сегнетоэлектриков. Системы сорбции и десорбции жидкостей на стенках пор имеют ряд общих функциональных черт. Существенную роль в этих процессах играет электрохимический потенциал иона водорода, способный к превращению в другие формы энергии при перемещении протонов с места на место. Перенос протона, по нашему мнению, осуществляется по солитонному механизму по цепочке Н-связей в жидкой воде. Используемая нами модель ленты допускает движения трех типов дефектов (стенок): положительно и отрицательно заряженных стенок (с избытком или недостатком протона), либо В-дефектов Бьеррума (отсутствие протонов между атомами кислорода – L-дефект и наличие двух протонов – D-дефект). В настоящей работе предложен солитонный механизм переноса. Мы не учитываем вклад оптических и акустических колебаний цепочки, считая, что более важную роль играют вращения цепочки вокруг оси. Мы опускаем в первом приближении и изгибные (серпентинные) колебания ленты.

Обычно пора имеет размеры 5–6 нм, а длина ленты до сшивки около 20 звеньев из двух молекул воды. Изучая спектры диэлектрической релаксации в среде, можно получить важные сведения о ее динамических свойствах. Однако наиболее прямыми и эффективными методами исследования межмолекулярного взаимодействия, подвижности и поляризационных свойств молекул в свободном растворе являются метод комбинационного рассеяния и люминесценция дозированного числа люминесцентных меток.

Цель проведенного исследования – получить связь между различными формами воды и нефти в порах, выявить связь их с параметрами среды и внешними воздействиями.

Поставленная задача решалась методами теории поля и квантовой статистики на основе современных моделей структуры свободной воды [66].

При проведении исследований была использована информация, представленная в работах [13, 22, 24, 34, 47, 50, 113, 121, 142, 145, 148].

10.1. СВОЙСТВА ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ

По предложенному методу рассчитаны статистическая сумма (статсумма) и свободная энергия цепочек из молекул воды, свернутых в клубок или глобулу. Рассчитана конфигурационная сумма для воды в различных условиях. Результат свелся к решению нелинейного уравнения Шредингера. Исследованы свойства клубка. Клубковое состояние воды более подвижно и менее плотно. Глобулярное состояние предполагает наличие взаимодействия между лентами. Исследовано строение воды в порах. Установлено наличие “атмосферы” на границах неоднородностей и вычислена величина скачка свободной энергии при переходе “жидкость – жидкость”.

Исследованы двухфазные жидкие смеси из частиц А и В (например, вода и нефть). Для них получены выражения для свободной энергии и модифицирован способ расчета статсуммы в случае смесей. Он свелся к решению системы уравнений НУШ (нелинейных уравнений Шредингера) для двух компонент А и В. Исследовано влияние на свободную энергию и на распределение вещества А и вещества В по поре и каналу от величины и знака взаимодействия со стенкой и между подсистемами А и В. Подход позволяет исследовать множество частных случаев и покрывает большинство встречающихся на практике вариантов подсистем.

10.1.1. Конфигурационная статистическая сумма для воды

Рассмотрим модель воды как линейную полимерную систему в виде бусинок со стрелкой, расположенных на нити. “Нить” аппроксимирует Н-связи, преимущественно образующиеся между молекулами воды. Эти связи не рвутся и формируют цепь из подвижных звеньев. Помимо этих связей существуют более редкие связи между цепочками, сблизившимися в результате изгиба. Эти связи тоже водородные и приводят к фазовым переходам.

Гамильтониан этой системы имеет вид

$$H = H_1 + H_0 + \sum u(x_j) + \sum E(\varphi_j) + \sum u(j, j+1) + (c/2) \sum (\varphi_j - \varphi_{j+1})^2, \quad (10.1)$$

где H_0 – гамильтониан свободных звеньев, $u(j, j+1)$ – взаимодействие вдоль ленты (нити), приводящее к межзвенным корреляциям g_j (эту часть взаимодействия считаем независимой от φ_j); $H_1 = \sum A(r_i - r_j) \sin \varphi_i \sin \varphi_j$ – объемное взаимодействие между цепями, которое достаточно хорошо аппроксимирует Н-связь и кристаллическое поле. Величина g_j имеет смысл условной вероятности того, что $j+1$ звено находится в точке r_{j+1} при условии, что j – звено находится в точке r_j . Для системы из одинаковых звеньев

$$g(r_j + 1 - r_j) = g(y).$$

Поскольку g есть вероятность, то

$$\int g(y) d^3 y = 1.$$

Очень важно среднеквадратичное расстояние между двумя последовательными звеньями

$$a^2 = \int y^2 g(y) d^3 y.$$

Функцию g можно взять в виде

$$g(y) = \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3y^2}{2a^2} \right),$$

но для нас явный вид функции g пока несущественен.

Последовательность звеньев вдоль цепи описывается корреляциями g_j между соседними звеньями. Это структурная память воды. Она достаточно прочна. Обычно выполняется условие стабильности $N_2 \exp(-E_0/kT) \ll 1$, $E_0 = 41,9$ кДж/моль. Последовательные связи вдоль цепи практически не накладывают ограничений на перемещение межцепных Н-связей. Если число бусинок между боковыми связями велико, то динамика боковых взаимодействий такая же как если бы не было продольных связей.

Подсчитаем конфигурационную часть статсуммы для этой системы, которая равна

$$Z_N = \int e^{-\beta(H-H_0)} d\Gamma d\Omega$$

или

$$Z_N = \int \exp(-\beta(H_1 + \sum u(r_j) + \sum E(\varphi_j))) \Pi g_j \Phi_j d\Gamma d\Omega, \quad (10.2)$$

где $u(r_j)$ – внешнее поле, действующее на плотность бусинок; $E(\varphi_j)$ – внешнее поле, действующее на их ориентацию; $\beta = 1/(kT)$ – обратная температура; $d\Gamma d\Omega$ – фазовое пространство координат и углов.

Схлопывание цепи в плотную глобулу может быть обусловлено действием внешнего сжимающего поля (вода в порах) или силами межцепного взаимодействия, которое может быть обусловлено Н-связями, ван-дер-ваальсовскими и другими взаимодействиями.

Введем величины

$$Z_1^{(x'\varphi' \quad x\varphi)}_N = \int \exp(-\beta(H_1 + \sum u(x_j) + \sum E(\varphi_j))) \delta(x_1 - x') \delta(\varphi_1 - \varphi') \delta(x_N - x) \delta(\varphi_N - \varphi) \Pi g_j \Phi_j d\Gamma d\Omega - \quad (10.3)$$

вероятность расположения начала и конца цепи в точках x' и x с ориентацией φ' и φ , а также величину с тремя закрепленными точками

$$Z_1^{(x' \quad x''\varphi'' \quad x\varphi)}_{N_1} = \int \exp(-\beta(H_1 + \sum u(x_j) + \sum E(\varphi_j))) \delta(x_1 - x') \delta(\varphi_1 - \varphi') \sum_{k=1}^N \delta(x_k - x'') \delta(\varphi_k - \varphi'') \delta(x_N - x) \delta(\varphi_N - \varphi) \Pi g_j \Phi_j d\Gamma d\Omega. \quad (10.4)$$

Взаимодействие H_1 приводит к эффективному полю $u(x, \varphi)$, которое определяется как

$$\begin{aligned} e^{-\beta u(x, \varphi)} Z_1^{(x'\varphi' \quad x\varphi)}_N &= \\ &= \int e^{-\beta A(x-x'') \sin \varphi \sin \varphi''} Z_1^{(x'\varphi' \quad x''\varphi'')_{N_1}} Z_1^{(x''\varphi'' \quad x\varphi)}_{N-N_1} g \times \\ &\times (x-x'') \Phi(\varphi-\varphi'') d^3 x d\varphi''. \end{aligned} \quad (10.5)$$

Ядро $\Phi(\varphi)$, описывающее поворот по углу φ , можно аппроксимировать δ – функцией, так как средний квадратичный угол поворота цепочки (угол скручивания сегмента относительно соседнего) мал. Тогда

$$\begin{aligned} e^{-\beta u(x, \varphi)} Z_1^{(x'\varphi' \quad x\varphi)}_N &= \\ &= \int e^{-\beta A(x-x'') \sin^2 \varphi} Z_1^{(x'\varphi' \quad x''\varphi'')_{N_1}} Z_1^{(x''\varphi'' \quad x\varphi)}_{N-N_1} g(x-x'') d^3 x. \end{aligned} \quad (10.6)$$

С учетом симметрии начала и конца цепочки ищем Z в виде разложения

$$Z_1^{(x'\varphi' \quad x\varphi)} = \sum e^{-\lambda_k L^N} \psi_k(x, \varphi) \psi_k(x', \varphi'). \quad (10.7)$$

Так как $N \rightarrow \infty$, то главный вклад из всех членов суммы определяется членом с минимальным собственным значением $\min \lambda_k = \lambda$. Тогда

$$Z_1^{(x'\varphi' \quad x\varphi)} = e^{\lambda N} \psi(x, \varphi) \psi(x', \varphi'). \quad (10.8)$$

Для определения $\psi_k(x)$ имеем уравнение

$$Z_1^{(x'\varphi' \quad x\varphi)} = e^{-\beta(u(x, \varphi) + u(x') + E(\varphi))} \int g(x - x'') Z_1^{(x'\varphi' \quad x''\varphi)} d^3 x. \quad (10.9)$$

С учетом (10.1.8) имеем

$$e^{-\lambda} \psi(x, \varphi) = e^{-\beta(u(x, \varphi) + u(x') + E(\varphi))} \int g(x - x'') \psi(x'', \varphi) d^3 x. \quad (10.10)$$

Кроме того из (10.6) с учетом (10.8) имеем

$$e^{-\beta u(x, \varphi)} = \int e^{-\beta A(x - x'') \sin^2 \varphi} g(x - x'') \psi^2(x'', \varphi) d^3 x. \quad (10.11)$$

Введем функцию Майера и аппроксимируем ее дельта-функцией

$$f(x - x') = \exp(-\beta A(x - x') \sin^2 \varphi) - 1 \approx -2B(\varphi) \delta(x - x'), \quad (10.12)$$

где $B(\varphi) \approx B_2 \sin^2 \varphi$, B_2 — второй вириальный коэффициент для молекул воды. Тогда

$$e^{-\beta u(x, \varphi)} = \int d^3 x g(x - x'') \psi^2(x'', \varphi) - 2B(\varphi) \psi^2(x, \varphi). \quad (10.13)$$

При отсутствии взаимодействия

$$\psi^2(x'', \varphi) = 1 \quad \text{и} \quad \int d^3 x'' g(x - x'') \psi^2(x'', \varphi) = 1. \quad (10.14)$$

Разлагая экспоненту в ряд и используя (10.14), легко получаем

$$u(x, \varphi) \approx 2kTB(\varphi) \psi^2(x, \varphi). \quad (10.15)$$

Из (10.10) имеем

$$e^{-\lambda} \psi(x, \varphi) e^{\beta(u(x, \varphi) + u(x') + E(\varphi))} = \int g(x - x'') \psi(x'', \varphi) d^3 x$$

или при малом показателе экспоненты

$$1 - \lambda + \beta(u(x, \varphi) + u(x') + E(\varphi)) \psi(x, \varphi) \approx \int g(y) e^{-y \frac{\partial}{\partial x}} \psi(x, \varphi).$$

Если разложить экспоненту в правой части в ряд и ограни-

читься двумя членами, то получим дифференциальное уравнение для определения φ , которое похоже на нелинейное уравнение Шредингера

$$(-\lambda + 2B(\varphi)\psi^2 + \beta u(x) + \beta E(\varphi))\psi = \frac{1}{2} \langle y^2 \rangle \Delta \psi, \quad (10.16)$$

$$\text{где } \langle y^2 \rangle = \int y^2 g(y) d^3 y = 2a^2.$$

10.1.2. Вода в капилляре

Рассмотрим случай, когда нет полей, действующих на углы, т.е. $E(\varphi)$ равно нулю, внешнее поле является цилиндрически симметричным и сжимающим, причем сжатие является более сильным, чем от объемного взаимодействия (только такой случай и представляет интерес). Поэтому кубичным членом (10.16) можно пренебречь. Запишем (10.16) для капилляра в виде

$$-a^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{m^2}{\rho^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + \frac{u(\rho)}{kT} \psi = \lambda \psi, \quad (10.17)$$

где ρ — радиус в сечении капилляра; $0 < z < L$, L — длина капилляра. Это уравнение допускает разделение переменных $\psi = \psi(\rho) \sin kz$. Так как $\psi(z=0) = \psi(z=L) = 0$, то $\sin kL = 0$ определяет наименьший уровень при $k = \pi/L$.

Для функции $\psi(\rho)$ имеем уравнение

$$-a^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{m^2}{\rho^2} \right) \psi + \frac{u(\rho)}{kT} \psi = (\lambda - a^2 k^2) \psi. \quad (10.18)$$

Если потенциал взаимодействия выбрать в виде

$$u(\rho) = -u_0, \quad \rho < D; \quad u(\rho) = 0, \quad \rho \geq D,$$

D — радиус капилляра, то решение уравнения (10.18) имеет вид

$$\psi(\rho) = C_1 J_{|m|} \left(\frac{\rho}{a} \sqrt{\frac{u_0}{kT} - |\lambda - a^2 k^2|} \right), \quad \rho < D;$$

$$\psi(\rho) = C_2 K_{|m|} \left(\frac{\rho}{a} \sqrt{|\lambda - a^2 k^2|} \right), \quad \rho > D,$$

где J — функция Бесселя; K — функция Макдональда. Условие непрерывности собственной функции и ее производной в точке $\rho = D$ приводит к соотношению

$$\begin{aligned}
& \sqrt{|\lambda - k^2 a^2|} J_{|m|} \left(\frac{D}{a} \right) \sqrt{\frac{u_0}{kT} - |\lambda - a^2 k^2|} K'_m \left(\frac{D}{a} \sqrt{|\lambda - k^2 a^2|} \right) = \\
& = \sqrt{\frac{u_0}{kT} - |\lambda - k^2 a^2|} J'_{|m|} \left(\frac{D}{a} \sqrt{\frac{u_0}{kT} - |\lambda - a^2 k^2|} \right) K_{|m|} \left(\frac{D}{a} \sqrt{|\lambda - k^2 a^2|} \right). \quad (10.19)
\end{aligned}$$

Вблизи фазового перехода клубок – глобула величина $\frac{D^2 u_0}{2a^2 kT} \ll 1$.

Поэтому аргументы цилиндрических функций малы. Нас интересует минимальное собственное значение. Поэтому положим $m = 0$. Тогда $J_0(x) \approx 1$; $J'_0(x') \approx x/2$; $K_0(x) \approx 1n(D/x)$; $K'_0(x') \approx -1/x$ и вместо (10.19) имеем

$$\frac{1}{2} \left(\frac{u_0}{kT} - |\lambda - k^2 a^2| \right) \frac{D^2}{a^2} \ln \sqrt{\frac{4a^2}{D^2 |\lambda - k^2 a^2|}} = 1. \quad (10.20)$$

Отсюда для минимального уровня энергии системы в капилляре получаем

$$\lambda = k^2 a^2 - \frac{4a^2}{D^2} \exp \left(-\frac{4kTa^2}{D^2 u_0} \right). \quad (10.21)$$

Отметим неаналитическую зависимость уровня от радиуса капилляра. Если минимальный уровень меньше нуля, то он является дискретным и система находится в глобулярном состоянии. В частности при бесконечной длине капилляра всегда есть дискретный уровень независимо от радиуса капилляра. Если длина капилляра конечна, то при уменьшении его радиуса можно добиться, чтобы минимальный уровень из отрицательного сделался положительным. Это означает, что при уменьшении радиуса капилляра вода из глобулярной (обычной) формы переходит в клубковую, которая более подвижна и имеет меньшую плотность.

10.1.3. Свойства воды в капилляре

Свободная энергия глобулы равна

$$F_g = F_k + NT\lambda = F_k + \frac{\pi^2 a^2}{L^2} - \frac{4a^2}{D^2} \exp \left(-\frac{4kTa^2}{D^2 u_0} \right), \quad (10.22)$$

где свободная энергия клубка равна

$$F_k = F_0 - NT \ln \varphi(f\beta) - faN,$$

а свободная энергия идеального газа

$$F_0 = -\frac{NT}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right) + NT \ln N.$$

Здесь

$$\varphi(f\beta) = \int_0^\infty e^{-f\beta x - \beta U(x)} dx, \quad U(x) = u(r_j - r_{j+1}).$$

Добавочное давление внутри жидкости в капилляре равно

$$\Delta p = -\frac{\partial(F_g - F_k)}{\partial V} = \frac{NT}{V} \left(\frac{2\pi^2 a^2}{L^2} + e^{-\frac{4kTa^2}{D^2 u_0}} \left(-\frac{4a^2}{D^2} + \frac{kT}{u_0} \left(\frac{4a^2}{D^2} \right)^2 \right) \right).$$

Поэтому уравнение состояния жидкости в капилляре имеет вид

$$\frac{\Delta p v}{T} = \left(\frac{2\pi^2 a^2}{L^2} + \exp \left(-\frac{4kTa^2}{D^2 u_0} \right) \left(\frac{4kTa^2}{D^2 u_0} - 1 \right) \frac{4a^2}{D^2} \right).$$

Полученные результаты пригодны не только для воды, но и для других линейных полимеров со сшивками между цепями (например, для нефти), но это требует специального исследования в каждом конкретном случае, так как результаты сильно зависят от состава образца.

10.1.4. Свободная капля воды

В сферически симметричном случае имеем одномерное уравнение

$$\frac{1}{2} a^2 \nabla_r^2 \psi - 2B_2 \psi^3(r) - \beta u(r) \psi(r) + \lambda \psi(r) = 0, \quad (10.23)$$

где λ — минимальное собственное значение; a — размер изгибного сегмента ленты без учета объемного взаимодействия. В отсутствии внешних полей

$$\frac{1}{2} a^2 \nabla_r^2 \psi - 2B_2 \psi^3(r) + \lambda \psi(r) = 0. \quad (10.24)$$

Можно показать (смотри ниже), что

$$\psi^2 = n(r)(1 - 2B_2\psi^2)$$

или

$$\psi^2 = \frac{n(r)}{1 + 2B_2n(r)},$$

где $n(r)$ – плотность объемно взаимодействующих сегментов ленты. Вводя новую функцию $\Phi = r\psi$ перепишем (10.24) в виде

$$\frac{a^2}{2} \frac{d^2}{dr^2} \Phi - \frac{2B_2}{r^2} \Phi^3 + \lambda \Phi = 0. \quad (10.25)$$

Введем безразмерную переменную $x = \sqrt{2r}/a$. Тогда имеем

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi - \frac{4B_2}{a^2 x^2} \Phi^3 + \lambda \Phi = 0. \quad (10.26)$$

Пусть

$$\frac{4B_2}{a^2 x^2} \Phi^2(x) = -\frac{u_0}{ch^2 x}, \quad 0 < x < \infty. \quad (10.27)$$

Эта задача решена Ландау и ответ известен

$$\lambda = -\frac{1}{4} \left[-(1 - 2n) + \sqrt{1 + 4u_0} \right]^2; \quad (10.28)$$

$$\Phi_n = (1 - \varsigma)^{\varepsilon/2} F\left(\varepsilon - s, \varepsilon + s + 1, \varepsilon + 1, \frac{1 - \varsigma}{2}\right); \quad (10.29)$$

$$\varepsilon = \sqrt{-\lambda}; \quad u_0 = (s + 1)s; \quad \varepsilon - s = -n; \quad \xi \text{ th } x; \quad n = 1, 3, 5 \dots$$

Наименьшее собственное значение равно

$$\lambda = -\frac{1}{4} \left[-3 + \sqrt{1 + 4u_0} \right]^2, \quad (10.30)$$

а соответствующая собственная функция имеет вид

$$\Phi = \sqrt{2} \frac{th x}{ch x}. \quad (10.31)$$

Подставляя эту величину в (10.27), имеем

$$u_0 = -\frac{8DB_2 th^2 x}{x^2} \approx \frac{8B_2}{a^2} \dots$$

Состояние дискретного спектра будет иметь место при

$$-3 + \sqrt{1 + 4u_0} > 0$$

или

$$-\frac{B_2}{a^2} > \frac{1}{4}, \quad B_2 < 0.$$

Это соотношение всегда выполняется при отсутствии внешнего взаимодействия и обычная (глобулярная) вода всегда образуется. Это означает, что сетка Н-связей занимает все пространство, хотя и является редкой. На поверхности клубка воды образуются дополнительные водородные связи по сравнению с состоянием внутри объема клубка. Клубков много в объемной воде, они имеют размеры порядка микрона и вода в состоянии клубка и глобулы имеет, видимо, доменную структуру с очень подвижными доменами, меняющими форму, но сохраняющими объем. Размеры домена определяются конкуренцией энтропийного члена (свободной энергии объема клубка) и изменением энергии за счет образования поверхности, что дает дополнительный сжимающий потенциал. Модель мыльного пузыря (пены) очень хорошо описывает воду в клубковом состоянии. Форма пузырей не сферическая и внутреннее содержание его деформируется очень легко под влиянием стенок, соседних пузырей и внешних полей. Клубковое состояние воды отличается от глобулярного (обычное состояние воды) тем, что не имеет определенной термодинамически достоверной пространственной структуры, так как флуктуации локальных концентраций сравнимы с самой концентрацией, а радиус корреляции флуктуаций сравним с размерами клубка.

Если считать, что теория набухания Флори применима к клубковой структуре воды, то для коэффициента набухания α имеем

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{4}{3}z,$$

где

$$\alpha^5 = \frac{1}{\langle Na^2 \rangle} \frac{\int R^2 Z \left(\frac{0R}{0N} \right) d^3 R}{\int Z \left(\frac{0R}{0N} \right) d^3 R}; \quad z = 2 \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} N^{1/2} B_2.$$

Если принять для клубка $\langle R_0^2 \rangle = Na^2$, а для глобулы $\langle R^2 \rangle = N^{2/3} a^2$, то $\alpha^2 = N^{-1/3}$.

10.1.5. Вода в порах

Вода в глобулярном состоянии имеет квадрат радиуса капли $R_g^2 = N^{2/3} a^2$, а в клубковом $R_b^2 = Na^2$. Пусть пора имеет сферическую форму и радиус D . При $D < R_b$ вода под действием поры из клубкового состояния может перейти в состояние глобулы. Пусть внешнее поле имеет вид $u(r) = -u_0 \exp(-r/D)$. В этом случае межленточное взаимодействие можно считать малым по сравнению с сильным внешним воздействием и в первом приближении им можно пренебречь. Тогда после замены $x = \exp(-r/2d)$ имеем для низшего состояния

$$\frac{d^3}{dx^2} \Phi + \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \Phi + \left(\epsilon^2 - \frac{p^2}{x^2} \right) \Phi = 0, \quad (10.32)$$

где

$$\epsilon = \sqrt{\frac{u_0 D^2 \beta}{a^2}}; \quad p = \sqrt{\frac{4\lambda D^2}{a^2}} > 0; \quad \lambda < 0.$$

Решение (10.32) имеет вид

$$\Phi = c_1 J_p(\epsilon x) + c_2 J_{-p}(\epsilon x). \quad (10.33)$$

Так как при $r \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow 0$) ψ должно обращаться в нуль, то $c_2 = 0$. Ограниченность Φ при $r = 0$ ($x = 1$) требует, чтобы $J_p(\epsilon) = 0$, что и определяет спектр энергий и низшее состояние среди них. Нас интересуют поэтому малые ϵ . Тогда

$$J_p(\epsilon) \approx \frac{\epsilon^p}{2^p \Gamma(p+1)} \left(1 - \frac{\epsilon^2}{4(p+1)} \right) = 0, \quad (10.34)$$

откуда $p+1 = \epsilon^2/4$ или $p = \epsilon^2/4 - 1 > 0$ — условие появления дискретного уровня и образования глобулы. Наименьший уровень будет при

$$-\lambda = 0 \quad (10.35)$$

или так как $-\lambda = \frac{a^2}{4D^2} \left(\frac{\epsilon^2}{4} - 1 \right)^2$ при $\epsilon^2 \geq 4$ или

$$\frac{u_0 D^2 \beta}{a^2} \geq 4. \quad (10.36)$$

При уменьшении радиуса поры или повышении температуры условие $-\lambda \geq 0$ может нарушиться и глобулярное состояние

воды вновь перейдет в высокоподвижное клубковое состояние, но с большим давлением, которое может разрушить пору и водяная лента выйдет из нее в клубковом запутанном состоянии, которое требует длительного времени релаксации для перехода в глобулу, так как не имеет зародышей глобулярной фазы. В этом случае изменение свободной энергии равно

$$\Delta F = F_g - F_b = -\frac{NT}{4} \left(\frac{u_0 D}{kT} - \frac{a}{D} \right)^2, \quad (10.37)$$

и появляется дополнительное давление

$$p = -\frac{\partial \Delta F}{\partial V} = -NT \left(\frac{\partial \lambda}{\partial D} \right) \frac{dD}{dV} = \frac{1}{6} \frac{NT}{V} \left[\left(\frac{u_0 D}{kT} \right)^2 - \frac{a^2}{D^2} \right].$$

Если вода попала в пору в глобулярном состоянии, то уравнение, описывающее поведение, имеет вид

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi - \beta u (ax/\sqrt{2}) \Phi - \frac{4B_2}{a^2 x^2} \Phi^3 + \lambda \Phi = 0. \quad (10.38)$$

Однако $\frac{4B_2}{a^2 x^2} \Phi^2 \approx \frac{u}{ch^2 x}$. Если замоделировать потенциал со стороны стенок поры на воду в ней в виде $u(x) = \frac{u}{ch^2 x}$, то имеем вместо (10.38) уравнение

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi + \frac{u_0 - \beta u}{ch^2 x} \Phi + \lambda \Phi = 0. \quad (10.39)$$

Поэтому, если заменить в (10.26) и последующих выражениях предыдущего параграфа u_0 на $(u_0 - \beta u)$, то результаты сохранятся. Состояние дискретного спектра будет иметь место при

$$-2 + \sqrt{1 + 4u_0 - 4\beta u} > 0$$

или

$$\frac{8|B_2|}{a^2} - 2 > \beta u, \quad B_2 < 0. \quad (10.40)$$

Последнее выражение является условием появления дискретного уровня или сохранения глобулы. Условие нарушается при низких температурах и сильном взаимодействии. При этом глобула распадается и превращается в клубок с большой подвиж-

ностью и низкой вязкостью вещества. Если глобулярную воду сжимать внешним полем ($D < R_b$), то она переходит в сжатый клубок и в этом случае.

10.1.6. Двухфазные смеси. Смесь воды и нефти в порах

Изучение смесей, одной из компонент которых является вода, имеет важное научное и практическое значение для решения проблем нефтеотдачи. Очень интересны фазовые переходы типа жидкость – жидкость в водных растворах. Для них существенна перестройка сетки водородных связей, особенно для смеси воды и лиофильной жидкости (например, нефти или масла). При малых концентрациях нефти образуются клатратные соединения, при повышении концентрации происходит расслаивание. При этом меняется структура как воды, так и нефти. Большое влияние оказывают стенки пор и каналов нефтеносной породы.

Чтобы исследовать структуру жидкостей, теоретически рассчитаем конфигурационную часть статсуммы

$$\begin{aligned} Z(\beta) = & \int d\Gamma_a \, d\Gamma_b \exp \left(-\beta \sum_{j>j_1}^{N_a} u_{AA}(x_{Aj} - x_{Aj_1}) \right) g_A(j) \times \\ & \times \exp \left(-\beta \sum_{j>j_1}^{N_b} u_{BB}(x_{Bj} - x_{Bj_1}) \right) g_B(j_1) \times \\ & \times \exp \left(-\beta \sum_j \sum_{j_1} u_{AB}(x_{Aj} - x_{Bj_1}) \right), \end{aligned} \quad (10.41)$$

где Γ_a, Γ_b – фазовое пространство компонент; u_{AA}, u_{BB} – потенциал взаимодействия частиц сорта A и B ; u_{AB} – потенциал взаимодействия частиц A и B друг с другом. Для вычисления (10.41) удобно ввести величины

$$\begin{aligned} Z_{AA}^{(x'x)} = & \frac{1}{N_a^2} \int d\Gamma_a \, d\Gamma_b \exp \times \\ & \times (-\beta(u_{AA} + u_{AB} + u_{BB})) g_A(j) g_B(j_1) \sum_j \delta(x_{j_1} - x) \sum_{j_1} \delta(x_{Aj_1} - x), \end{aligned} \quad (10.42)$$

$$\text{где } u_{AA} = \sum_{j>j_1} u_{AA}(x_{Aj} - x_{Aj_1}); \quad u_{BB} = \sum_{j>j_1} u_{BB}(x_{Bj} - x_{Bj_1}); \quad u_{AB} =$$

$$= \sum_{j, j_1} u_{AB} (x_{Aj} - x_{Bj_1}).$$

Тогда

$$Z(\beta) = \int dx dx' Z_{AA}^{(x'x)}. \quad (10.43)$$

Аналогично вводим величины

$$\begin{aligned} Z_{AA}^{(x'x)} &= \frac{1}{N_a^2} \int d\Gamma_a d\Gamma_b - \exp \times \\ &\times (-\beta(u_{AA} + u_{AB} + u_{BB})) g_A(j) g_B(j_1) \sum_j \delta(x_{Bj_1} - x) \sum_{j_1} \delta(x_{Bj_1} - x'); \quad (10.44) \\ Z_{BA}^{(x'x)} &= \frac{1}{N_a N_b} \int d\Gamma_a d\Gamma_b - \exp(-\beta(u_{AA} + u_{AB} + u_{BB})) \times \\ &\times g_A(j) g_B(j_1) \sum_j \delta(x_{Aj} - x) \sum_{j_1} \delta(x_{Bj_1} - x'). \quad (10.45) \end{aligned}$$

Предположим сначала, что $u_{AB} = 0$, т.е. фазы не взаимодействуют и не чувствуют друг друга. Тогда подсистемы A и B разделяются и мы имеем уравнения для определения $Z_{AA}^{(x'x)}$, $Z_{BB}^{(x'x)}$

$$\begin{aligned} Z_{AA}^{(x'x)}_{N_a+1} &= e^{-\beta u_A(x)} \int d^3 x'' Z_{AA}^{(x'x'')} g_A(x - x''); \\ Z_{BB}^{(x'x)}_{N_b+1} &= e^{-\beta u_B(x)} \int d^3 x'' Z_{BB}^{(x'x'')} g_B(x - x''). \quad (10.46) \end{aligned}$$

Здесь $u_A(x)$, $u_B(x)$ — эффективные поля, определяемые формулами

$$\begin{aligned} e^{-\beta u_A(x)} Z_{AA}^{(x'x)} &= \\ &= \int d^3 x'' e^{-\beta u_{AA}(x-x'')} Z_{AA}^{(x'x'')}_{N_{1a}} g_A(x - x'') Z_{AA}^{(x''x)}_{N_a - N_{1a}}; \quad (10.47) \\ e^{-\beta u_B(x)} Z_{BB}^{(x'x)} &= \\ &= \int d^3 x'' e^{-\beta u_{BB}(x-x'')} Z_{BB}^{(x'x'')}_{N_{1b}} g_B(x - x'') Z_{BB}^{(x''x)}_{N_b - N_{1b}}. \end{aligned}$$

Поля $u_A(x)$, $u_B(x)$ характеризуют среднее воздействие на частицу сорта A или B от всех остальных частиц сорта A или B соответственно. Аналогично определим потенциал воздействия на частицу сорта A со стороны всех частиц сорта B

$$e^{-\beta u_A(B, x)} Z_{(BA)}^{(x'x)} = \int d^3x'' e^{-\beta u_{AB}(x-x'')} Z_{(BB)}^{(x'x'')} g_B(x-x'') Z_{(BA)}^{(x''x)}_{N_A-N_B}. \quad (10.48)$$

и на частицу сорта B со стороны частиц сорта A

$$e^{-\beta u_A(A, x)} Z_{(AB)}^{(x'x)} = \int d^3x'' e^{-\beta u_{AB}(x-x'')} Z_{(AA)}^{(x'x'')} g_A(x-x'') Z_{(AB)}^{(x''x)}.$$

Необходимо учесть также условие неразрывности жидкости

$$n_A(x) + n_B(x) = n_0 = \text{const},$$

где $n_{A, B}(x)$ — плотность частиц сорта A и B в точке x .

Ищем решения уравнений (10.46) в виде разложений

$$Z_{(AA)}^{(x'x)} = \sum_k e^{-\lambda_{ak} N_a} \psi_{Ak}(x) \psi_{Ak}(x');$$

$$Z_{(BB)}^{(x'x)} = \sum_k e^{-\lambda_{bk} N_b} \psi_{Bk}(x) \psi_{Bk}(x');$$

$$Z_{(BA)}^{(x'x)} = \sum_k e^{-\lambda_{ak} N_a - \lambda_{bk} N_b} \psi_{Ak}(x) \psi_{Bk}(x').$$

и считаем, что $N_a \rightarrow \infty$, $N_b \rightarrow \infty$. Тогда из всей суммы в разложениях останется один член с наименьшими λ_a и λ_b и мы имеем

$$Z_{(AA)}^{(x'x)} = e^{-\lambda_a N_a} \psi_A(x) \psi_A(x');$$

$$Z_{(BB)}^{(x'x)} = e^{-\lambda_b N_b} \psi_B(x) \psi_B(x'); \quad (10.49)$$

$$Z_{(BA)}^{(x'x)} = e^{-\lambda_a N_a - \lambda_b N_b} \psi_A(x) \psi_B(x').$$

Уравнение для определения ψ_A получается после подстановки (10.49) в (10.46)

$$e^{-\lambda_a + \beta u_A(x)} \psi_A(x) = \int g_A(x-x'') \psi_A(x'') d^3x''. \quad (10.50)$$

Из (10.47) имеем

$$e^{-\beta u_A(x)} \int e^{-\beta u_{AA}(x-x'')} \psi_A^2(x'') g_A(x-x'') d^3 x'' . \quad (10.51)$$

К потенциалу $u_A(x)$ надо добавить еще потенциал $u_A(B, x)$, который определяется по (10.47) и имеет вид

$$e^{-\beta u_A(B, x)} \int e^{-\beta u_{AB}(x-x'')} \psi_B^2(x'') g_B(x-x'') d^3 x'' . \quad (10.52)$$

При отсутствии взаимодействия из (10.51) и (10.52)

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi_A^2(x'') g_A(x-x'') d^3 x''; \\ 1 &= \int \psi_B^2(x'') g_B(x-x'') d^3 x'' . \end{aligned} \quad (10.53)$$

Вычитая (10.53) из (10.51) и (10.52), имеем

$$\begin{aligned} e^{-\beta u_A(x)} - 1 &= \int (e^{-\beta u_{AA}(x-x'')} - 1) \psi_A^2(x'') g_A(x-x'') d^3 x''; \\ e^{-\beta u_A(B, x)} - 1 &= \int (e^{-\beta u_{AB}(x-x'')} - 1) \psi_B^2(x'') g_B(x-x'') d^3 x'' . \end{aligned} \quad (10.54)$$

Введем функции Майера и аппроксимируем их дельта-функцией

$$\begin{aligned} e^{-\beta u_{AA}(x-x')} - 1 &= A \delta(x-x'); \\ e^{-\beta u_{AB}(x-x')} - 1 &= A_1 \delta(x-x'), \end{aligned}$$

где $(-A/2)$ – есть второй вириальный коэффициент для A подсистемы, а $(-A_1/2)$ – перекрестный второй вириальный коэффициент для взаимодействия A подсистемы с B подсистемой. Теперь имеем

$$\begin{aligned} e^{-\beta u_A(x)} - 1 &= A \psi_A^2(x) g_A(0); \\ e^{-\beta u_A(B, x)} - 1 &= A \psi_B^2(x) g_B(0) . \end{aligned} \quad (10.55)$$

В этом же приближении из условия неразрывности жидкости следует

$$\psi_A^2(x) + \psi_B^2(x) = n_0 = \text{const} ,$$

n_0 – объемная плотность смеси. Из (10.55) имеем при высоких температурах и с учетом условия неразрывности

$$\begin{aligned} \beta u_A(x) &= -A \psi_A^2(x) g_A(0); \\ \beta u_A(B, x) &= -A_1 \psi_B^2(x) g_B(0) = -A_1 g_B(0) (n_0 - \psi_A^2(x)) . \end{aligned} \quad (10.56)$$

Полный эффективный потенциал, действующий на частицы сорта A , теперь равен

$$\begin{aligned} \beta(u_A(x) + u_A(B, x)) &= (A_1 g_B(0) - A g_A(0)) \psi_A^2(x) - A_1 g_B(0) n_0, \\ \text{и уравнение (10.50) для } \psi_A \text{ примет вид} \\ (\exp(-\lambda_a + (A_1 g_B(0) - A g_A(0)) \psi_A^2(x) - A_1 g_B(0) n_0) - 1) \psi_A(x) &= \\ = \int g_A(y) (e^{-\partial/\partial x} - 1) \psi_A(x) d^3 y \approx \frac{1}{2} a_A^2 \Delta \psi_A(x), \end{aligned} \quad (10.57)$$

где

$$\begin{aligned} \int g_A(y) d^3 y &= 1; \\ \int g_A(y) y d^3 y &= 0; \\ \int g_A(y) y^2 d^3 y &= a_A^2. \end{aligned}$$

Если добавочно учесть внешнее поле $u(A, x)$, действующее на частицы сорта A и малость показателя экспоненты, считая температуры достаточно высокими, то имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} a_A^2 \Delta \psi_A(x) + (\lambda_a + A_1 g_B(0) n_0) \psi_A(x) - \\ - (A_1 g_B(0) - A g_A(0)) \psi_A^3(x) - \beta u(A, x) \psi_A(x) = 0, \end{aligned} \quad (10.58)$$

где

$$u(A, x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < D; \\ u_\infty & x > B. \end{cases}$$

Вид решения (10.58) существенно зависит от величины

$$\begin{aligned} \beta u_0 &= -A_1 g_B(0) + A g_A(0) = \\ &= (e^{-\beta u_{AA}(0)} - 1) g_A(0) - (e^{-\beta u_{AB}(0)} - 1) g_B(0). \end{aligned}$$

В случае притяжения частиц A $u_{AA}(0) < 0$ и поэтому $A > 0$. Если частицы A и B отталкиваются, то $u_{AB} > 0$ и $A_l < 0$. Если притягиваются, то $u_{AB} < 0$, $A_l > 0$. Если $u_\theta > 0$, то при определенных условиях возникает дискретный уровень с отрицательным значением энергии, свидетельствующий о фазовом переходе в глобулярное (обычное) состояние воды. Появление

внешнего потенциала (поры) может приводить к тому, что дискретный уровень из отрицательного делается положительным. Это происходит, если пора притягивает подсистему A . Изменение знака уровня резко меняет свойства системы A , переводя ее в другую, клубковую фазу, сжатую порой или каналом. Похожее влияние оказывают и внешние электромагнитные поля, магнитные и звуковые поля и поля напряжений. Кроме того, подсистема A может быть и газом. Тогда могут образоваться газогидраты.

Рассмотрим решение уравнения (10.58). Введем новую переменную $r = \sqrt{2} x / a_A$ и новую функцию $\Phi_A = r \psi_A$. Тогда вместо (10.58) имеем для сферически симметричного случая (пора)

$$\frac{d^3}{dr^2} \Phi_A(r) + E \Phi_A(r) + \frac{\beta u_0}{r^2} \Phi_A^3(r) - \beta u(a, r a_A / \sqrt{2}) \Phi_A(r) = 0. \quad (10.59)$$

Предположим, что

$$\frac{1}{r^2} \Phi_A^2(r) = \frac{1}{ch^2(r)}.$$

Это соотношение потом будет получено самосогласованным способом. Теперь уравнение (10.59) имеет вид

$$\frac{d^2}{dr^2} \Phi_A(r) + \left(E + \frac{\beta u_0}{ch^2 r} \right) \Phi_A(r) = 0, \quad 0 < r < D \frac{\sqrt{2}}{a_A};$$

$$\frac{d^2}{dr^2} \Phi_A(r) + (E - \beta u_\infty) \Phi_A(r) = 0, \quad r > D \frac{\sqrt{2}}{a_A}.$$

Сделаем замену переменных $\text{th } r = 1 - 2u$ и введем обозначения $\varepsilon = \sqrt{-E}$, $\beta u_0 = s(s + 1)$, или $s = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{1 + 4\beta u_0})$, $k = (p^2 + \varepsilon^2)^{1/2}$, $p = \sqrt{\beta u_\infty}$ и сделаем подстановку

$$\Phi_A = (4u(1 - u))^{\varepsilon/2} \omega(u).$$

Теперь

$$u(1 - u) \frac{d^3}{du^2} \omega + (\varepsilon + 1)(1 - 2u) \frac{d}{du} \omega - (\varepsilon - s)(\varepsilon + s + 1) \omega = 0; \quad (10.60)$$

$$1/2 > u > u_D,$$

$$\text{где } u_D = (1 - \text{th } D)/2; u = (1 - \text{th } r)/2.$$

Решением этого уравнения будет сумма гипергеометрических функций, которые мы пометим индексами 1 и 2, чтобы различать их, не используя для этого параметры

$$\begin{aligned} \Phi_A = & (4u(1-u))^{\varepsilon/2} (C_1 F_1(\varepsilon-s, \varepsilon+s+1, \varepsilon+1; u) + \\ & + C_2 u^{-\varepsilon} F_2(-s, s+1, 1-\varepsilon; u)). \end{aligned} \quad (10.61)$$

В области $\text{th } r > \text{th } D$ полагаем

$$\Phi_A = (4u(1-u))^{k/2} V$$

и получаем уравнение

$$u(1-u) \frac{d^2}{du^2} V + (k+1)(1-2u) \frac{d}{du} V - k(k+1) = 0. \quad (10.62)$$

Решение этого уравнения, конечное при $\text{th } r = 1$ есть гипергеометрическая функция F_3 (индекс у функции, как и ранее, относится к номеру функции). Тогда

$$\Phi_A = C_3 (4u(1-u))^{k/2} F_3(k, k+1, k+1; u), \quad u < u_D. \quad (10.63)$$

При $u = u_D$ имеем из условия непрерывности функций и их производных

$$(4u(1-u))^{\varepsilon/2} (C_1 F_1 + C_2 u^{-\varepsilon} F_2) = C_3 (4u(1-u))^{k/2} F_3;$$

$$\begin{aligned} & C_1 (u_D(1-u_D))^{\varepsilon/2} \left[\frac{1-2u_D}{u_D(1-u_D)} F_1 + F_1' \right] - C_2 u_2^{-\varepsilon/2} (1-u_D)^{\varepsilon/2} \times \\ & \times \left[\frac{\varepsilon}{2u_D(1-u_D)} F_2 + F_2' \right] = C_3 4^{\frac{k-\varepsilon}{2}} (u_D(1-u_D))^{k/2} \times \\ & \times \left[\frac{1-2u_D}{u_D(1-u_D)} F_3 + F_3' \right], \end{aligned} \quad (10.64)$$

где $F_i' = \frac{d}{du} F_i$. Из этих двух уравнений определим отношения

C_2/C_1 и C_3/C_1 . Хорошим приближением в случае отрицательного значения корня является $u_D \ll 1$. Тогда

$$u_D^{\varepsilon} F_1 + \frac{C_2}{C_1} F_2 = \frac{C_3}{C_1} 4^{\frac{k-\varepsilon}{2}} u_D^{\frac{k+\varepsilon}{2}} F_3; \quad (10.65)$$

$$u_D^\varepsilon \left[\frac{\varepsilon F_1}{2u_D} + F_1' \right] + \frac{C_2}{C_1} \left[-\frac{\varepsilon F_2}{2u_D} + F_2' \right] = \frac{C_3}{C_1} 4^{\frac{k-\varepsilon}{2}} u_D^{\frac{k+\varepsilon}{2}} \left[\frac{k}{2u_D} F_3 + F_3' \right]. \quad (10.66)$$

Исключая C_3/C_1 , имеем из (10.65) и (10.66)

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{u_D^\varepsilon \frac{F_1}{F_2} \left(\frac{\varepsilon-k}{2} + u_D \frac{F_1'}{F_1} - u_D \frac{F_3'}{F_3} \right)}{\left(\frac{\varepsilon+k}{2} - u_D \frac{F_2'}{F_2} + u_D \frac{F_3'}{F_3} \right)}. \quad (10.67)$$

Используя явный вид гипергеометрических функций и малость u_D , получим

$$\frac{C_2}{C_1} = u_D^\varepsilon \frac{\varepsilon - k}{\varepsilon + k}.$$

Определим собственные значения из условия, что при $u = 1/2$ функция ограничена. Нас интересует положение нижнего уровня. Если бы не было поры, то собственные значения определялись бы из уравнения

$$\varepsilon - s = -n, \quad n = 1, 3, \dots$$

Наличие поры деформирует уровни и дает добавку к n . Пусть $\varepsilon = s - n + \Delta_n$. Тогда получим энергии из условия

$$\begin{aligned} \text{const}_n &= 1 + \frac{(-n+\Delta_n)(-n+\Delta_n+2s+1)}{s-n+\Delta_n+1} \frac{1}{2} + \\ &+ \frac{1}{8} \frac{(-n+\Delta_n)(-n+\Delta_n+1)(-n+\Delta_n+2s+1)\dots}{(-n+\Delta_n+s+1)(-n+\Delta_n+s+2)} + \\ &+ 2^{s-n+\Delta_n} u_D^{s-n+\Delta_n} \frac{s-n+\Delta_n - \sqrt{p^2 + (s-n+\Delta_n)^2}}{s-n+\Delta_n \sqrt{p^2 + (s-n+\Delta_n)^2}} (1 + \dots). \end{aligned} \quad (10.68)$$

При $n = 0$ $\text{const } t_0 = 1$, а при $n = 1$ $\text{const } t_1 = 0$. Поэтому поправка равна

$$\Delta_1 = -\frac{2^{s+1}(s+1)}{2s+1} u_D^{s-1} \frac{\sqrt{p^2 + (s-1)^2} - s+1}{\sqrt{p^2 + (s-1)^2} + s-1} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{s(s+1)}{s-2} + \dots \right) \quad (10.69)$$

и стабилизирует уровень в области отрицательных значений, опуская его ниже (углубляя). Для $n = 0$ имеем

$$\Delta_0 = \frac{2^s u_D^s}{2s+1} \frac{\sqrt{p^2+s^2-s}}{\sqrt{p^2+s+s}} \frac{2+\frac{s(s+1)}{s-1}-\frac{1}{4}\frac{s(s+1)(s+2)}{2-s}+\dots}{\frac{1}{s+1}+\frac{2s+1}{s+2}}, \quad (10.70)$$

т.е. этот уровень порой дестабилизируется.

При положительных значениях минимальной энергии $0 < E < u_\infty$, при решении соответствующего уравнения Шредингера в яме можно пренебречь самосогласованным полем в нулевом приближении, а потом учесть его по теории возмущений. В этом случае уравнение (10.59) превращается в

$$\frac{d^2}{dr^2} \Phi_A + k^2 \Phi_A = 0, \quad k = \sqrt{E}. \quad (10.71)$$

Решением, конечным при $r = 0$, будет функция

$$\Phi_A = A \sin kr. \quad (10.72)$$

При $r = D$ имеем уравнение

$$\frac{d^2}{dr^2} \Phi_A - k^2 \Phi_A = 0, \quad k = \sqrt{\beta u_\infty - E}. \quad (10.73)$$

Решением, обращаящимся в нуль на бесконечности, будет

$$\Phi_A = A_1 e^{-kr}.$$

Условие непрерывности логарифмической производной при $r = D$ дает

$$k \operatorname{cth} kD = -\kappa.$$

Или

$$\sin kD = \pm \sqrt{\frac{1}{\beta u_\infty}} kD. \quad (10.74)$$

При высоких температурах и малой глубине ямы в ней не оказывается ни одного уровня и тогда все энергии E оказываются выше βu_∞ . Минимальная глубина ямы, когда появляется один уровень, равна

$$\beta u_\infty = \frac{\pi^2}{4D^2},$$

т.е. радиус ямы должен быть не слишком мал. Положение первого уровня в момент его появления равно $E_1 = \beta u_\infty$. Потом он понижается и определяется из выражения

$$kD = \pi/2,$$

т.е.

$$E_1 = k^2 = \frac{\pi^2}{4D^2}.$$

Остальные уровни определяются из (10.74).

10.2. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА ДЛЯ СМЕСИ ВОДЫ И НЕФТИ В ПОРАХ

Изменение подвижности жидкостей в пористой среде связано с появлением гидратов. Роль именно физических (а не химических) процессов в перестройке воды и нефти следует из того, что в систему входят химически относительно инертные вещества. На молекулярном уровне поведение системы описывается водородными связями и взаимодействием воды и нефти с окружающей их породой. Из (10.61) следует, что при $n = 1$ величина $\Phi_A = A \operatorname{th} r / \operatorname{ch}^\varepsilon r$, $0 < r < D$. Отсюда имеем для плотности распределения вещества A в больших порах

$$n_a(r) = A^2 \frac{th^2 r}{r^2 ch^{2\varepsilon} r}. \quad (10.75)$$

Коэффициент A определяется из условия нормировки

$$\int n_A(r) d^3 r = N_a.$$

Соответственно распределение второго вещества имеет вид

$$n_B(r) = n_0 - A^2 \frac{th^2 r}{r^2 ch^{2\varepsilon} r}. \quad (10.76)$$

Распределение частиц сорта A в пространстве поры неоднородно, частицы одного сорта собираются в центре поры, а другого — отесняются на периферию. Граница между сортами частиц размыта, но достаточно резкая. С углублением уровня минимальной энергии граница сужается. Так как жидкости не смешиваются, то переходная граница существует за счет флуктуаций плотности подсистем. Величины $n_A(r)$ и $n_B(r)$ являются средними плотностями, а их мгновенные значения сильно от них отличаются. Смесь воды и нефти ведет себя как сложная система. Если нефти больше, чем воды, то вода в смеси похожа на амёбу в жидкости. Если воды больше, чем нефти, то капли нефти ведут себя как амёбы, т.е. имеют выро-

сты (ножки), динамически изменяющиеся во времени. В водном растворе перестройка порядка, описываемого функциями ψ_A (ψ_B), в расположении молекул может приводить к появлению расслоения в среднем для несмешивающихся компонент. При этом мелкодисперсная смесь при определенных условиях, определяемых по положению наименьшего собственного значения соответствующего уравнения Шредингера, как бы сама собой распадается на относительно чистые компоненты.

Взаимодействие с водой приводит к заметному изменению конфигураций, эффективных размеров и весов частиц, участвующих в процессах переноса. При этом свойства могут существенно модифицироваться за счет налипания воды на частицы. Это относится к ионам, всегда имеющимся в смесях, размерам каналов и пор в пористых средах, где могут образовываться гидратные комплексы. Их структура меняется при расслоении в среднем. Примером могут служить газогидраты, когда компонентом B является газ. Этот случай здесь не рассматривался, но результаты легко обобщаются и на этот случай. Подсистема B может состоять из смеси газов и определенный подбор смеси вызывает расслоение “газ – вода”. Причем газ оказывается в полости из воды, и эта структура является равновесной. Аналогично образуется структура “нефть – вода”, рассмотренная здесь, где нефть оказывается в полости воды в равновесном состоянии. Могут существовать также структуры “нефть с капельками воды”, или “газ с капельками воды”.

Гидратные образования, например “вода с капельками нефти”, не являются макрообъектами, так как их размеры молекулярны. И это не кристаллы, так как дальний порядок в них отсутствует. Это аморфные системы с сильно перестроенной сеткой водородных связей. Для слаборастворимых в воде веществ характерна аномальная растворимость их при изменении температуры. При повышении температуры, как это следует из выражения для минимальной энергии (10.69), растворенное вещество выделяется в виде капель и происходит расслоение раствора. При некоторой концентрации растворенного вещества температура расслоения может достигать наименьшего значения (нижняя критическая температура расслоения). Фазовый переход расслоения – это переход “жидкость – жидкость”, когда принципиально меняется лишь ближний порядок. Заметим, что при плавлении нарушается дальний порядок. При расслоении очень важным оказывается либо наличие третьего компонента, либо внешнего поля, либо границ каналов и пор, которые критически меняют условия протекания. Известно, что вблизи фазового перехода (у нас смена знака энергии)

диффузия частиц замедляется в десятки раз, что отражается на ряде кинетических процессов. Например, меняется вязкость смеси и отдельных компонентов смеси вблизи расслоения. Если создать градиент концентрации, то время релаксации сильно возрастает по мере приближения к критической точке фазового перехода. Это означает, что возникает некоторое самосогласованное поле притяжения (смотри вид решения (10.75), которое не дает рассасываться неоднородной компоненте в растворителе (см. формулу (10.61)). Это также говорит, что по мере приближения к критической точке в процессе релаксации начинают участвовать рои молекул (капельки, кластеры), соразмерные с радиусом корреляции. Эти рои появляются и на границах раздела веществ A и B . Например, на границе раздела “вода – газ” это проявляется в увеличении рассеяния света и характерной голубизной границы “вода – воздух”, которая легко наблюдается в колбе с водой.

Рассмотрим физику расслоения системы “вода – нефть” при малой концентрации нефти, когда нефть можно считать растворенной в воде. В однородной фазе вокруг молекулы растворенного органического вещества образуется сетка (типа “авоськи”) из молекул воды, соединенных водородными связями. Устойчивость таких сеток ограничена. При нагревании, под влиянием магнитного поля или других воздействий “авоська” рвется и появляется структура воды, унаследованная ото льда. В итоге кажущееся “притяжение” органической молекулы и воды сменяется отталкиванием и последующим расслоением на воду и органическую жидкость. Весь этот механизм более детально отражается в нашем гамильтониане с объемным взаимодействием и выше математически исследован подробно. Причиной расслоения является не изменение характера притяжения молекул друг к другу, а разрушение водных “авосек”, что отражается в эффективном потенциале взаимодействия

$$u(x) = (A_1 g_B(0) - A g_A(0)) \psi_A^2(x), \quad (10.77)$$

принимаящего положительное (отталкивание) или отрицательное (притяжение) значения.

В “авоськах” из молекул воды, связанных водородными связями, находятся молекулы воды в глобулярном состоянии, ионы примесей и органические соединения. Сами “авоськи” образованы пятичленными и шестичленными кольцами с ориентированными дипольными моментами, направленными наружу в случае, если в сетке находится органическое соединение, или

внутри, если в “авоське” вода. В последнем случае образуются льдоподобные структуры. Электрическое поле внутри “авоськи”, если в ней есть ионы, может быть значительным. Оно способно менять свойства заключенного в “авоську” вещества в сторону увеличения дипольного момента. “Авоськи” разрушаются при расслоении, и органика выбрасывается из водяного окружения в свою фазу. Если примесная молекула способна взаимодействовать с ионами поверхностно-активных веществ (ПАВ), то можно изменять свойства смеси путем изменения концентрации ПАВ вплоть до восстановления однородного раствора. Это ясно видно из (10.77), если предположить существование третьей компоненты. Причем ПАВ играет роль катализатора и переводит вещество из фазы в фазу, само не перемещаясь. Это свойство присуще только водным растворам.

Когда гидрофобная молекула заключается в n -гранную клетку из молекул воды (“авоську”), три водородные связи молекул направлены вдоль полиэдра, а четвертая – наружу. Радиус клетки порядка 10–40 Å. “Авоськи” большей частью неправильные, но среди них есть и наиболее устойчивые. Экспериментально видели полиэдр с 60 гранями (48 пятиугольников, 10 шестиугольников, 2 ромбических). Гидрофобная гостевая молекула в воде стабилизирует “авоську” за счет вандерваальсовских взаимодействий. При этом на одну молекулу приходится максимальное число связанных молекул воды. Если гостевые молекулы связываются между собой например водородными связями, то могут образоваться крупные микрокапли внутри “авосек” большого размера. Если гостевая молекула взаимодействует с водой посредством донорных или акцепторных водородных связей, то число связанных молекул воды на гостевую молекулу уменьшается. Еще меньше количество воды связывается в случае водорастворимых веществ, где клатрация отсутствует, а имеет место гидратация.

Для положительных энергий, меньших потенциального барьера поры, имеет место другое распределение частиц A , что при отрицательных энергиях. В этом случае “авоськи” порваны и не удерживают внутри себя никаких образований. Для них

$$\psi_A = \frac{B}{r} \sin kr. \quad (10.78)$$

Из условия нормировки

$$N_a = \int \psi_A^2 d^3r = 4\pi B^2 \int \sin^2 kr dr = 2\pi B^2 D$$

определяем B . Теперь имеем

$$n_A(r) = B^2 \frac{1}{r^2} \sin^2 kr, \quad k = \frac{\pi}{2D}, \quad (10.79)$$

где D – радиус поры.

Проверку теории можно провести на цеолитах. В цеолитах имеется много разнообразных каналов и пор. В них имеют место различные типы гидратации и переход от клатрации к гидратации в одном и том же цеолите за счет изменения внешних условий. Для исследования переходов можно использовать метод ЯМР H^1 . В воде имеет место поглощение радиочастоты в области 10^4 – 10^5 Гц, связанное с переходом между орто и пара состояниями. Прямые измерения на такой частоте трудны, но с помощью ЯМР спектроскопии это можно сделать косвенно.

Вода в пористых средах ведет себя по разному. Это было установлено по ЯМР H^1 спектроскопии. В гипсе на частоте 42,57 МГц имеется узкий пик (100 Гц) от свободной воды (глобулярная вода), есть также полоса более широкая (90 кГц) от неподвижных молекул (как во льду). Дегидратация этой части происходит при 573 К. В глинах вода остается свободной и слабо связана со стенкой пор. Там нет широкой полосы. То же имеет место и в цементах. Но в них вода по-видимому имеет клубковое состояние (то есть без “авосек”), так как вода в них имеет большую подвижность. В гипсе такой подвижности нет, то есть там находится обычная вода в глобулярном состоянии (с “авоськами”).

На скорость диффузии воды влияет энергетика окружения и энтропия, связанная со строением воды в глобулярной или клубковой фазах, а также наличие стенок, других компонент и т.п. В цеолитах вода содержится в порах и каналах размером 3–12 Å, причем поверхность пор устлана атомами кислорода. В воде имеются ионы щелочных и щелочноземельных металлов. При удалении воды нагреванием или вакуумированием структура цеолитов не меняется. Вода в них удерживается водородными связями с кислородом поверхности и ионами. В крупных порах диаметром 12–20 Å образуются и клатраты. Характерным свойством цеолитов является то, что в них имеются различные неупорядоченные структуры воды типа протонно неупорядоченных льдов. В них имеется глобулярная и клубковая вода. ИК спектры воды в крупнопористых цеолитах указывают на наличие достаточно длинных цепочек из молекул воды, сцепленных друг с другом, т.е. это глобулярное состояние.

ЯМР спектры в цеолитах до 200–300 К указывает на фик-

сированную воду, т.е. имеют достаточно широкие полосы ЯМР H^1 линий. При температурах выше 250–300 К спектры ЯМР в широкопористых цеолитах резко (в сотни раз) сужаются и приобретают структуру, характерную для свободной воды в кристаллах. В цеолитах вода двухфазная. Часть связана с поверхностью каналов, а часть является свободной. Жестко связанная вода блокирует цеолитный канал. Жестко связанную воду мы здесь не рассматривали.

В слюдоподобных кристаллах, где тонкие слои слабо связаны между собой и бесконечны в двух измерениях, в межслоевое пространство проникают один или два слоя воды. При этом расстояние между слоями увеличивается на 2,1 Å и 4,74 Å. Заметим, что диаметр молекулы воды равен 2,8 Å. Для межслоевой воды превалирует взаимодействие молекулы воды с атомами силикатных слоев, а взаимодействие молекул друг с другом играет второстепенную роль. Заметим, что для жидкой водяной пленки на поверхности твердого тела главную роль играет взаимодействие вода – вода, а взаимодействие с поверхностью силиката играет второстепенную роль. Межслоевая вода изотропна и удерживается за счет гидратации поверхностных центров.

Рассматриваемая проблема является одной из труднейших. Теория расслоения растворов непосредственно связана с извлечением нефти. Поведение воды в растворах имеет исключительное значение для построения фундамента физико-химических процессов в нефтяных пластах. Все рассмотренное является почти невозможным, но уже есть некоторые результаты в исследовании свойств воды. Гибкость поведения растворов и смесей и их чувствительность к внешним воздействиям дает основание для более детального исследования фазовых переходов “жидкость – жидкость” в условиях пористых сред. Эти исследования существенны для наук о нефти.

Свойства воды можно теоретически изучать на моделях, но нужны и серьезные экспериментальные исследования, которых пока недостаточно. Поведение воды, особенно в присутствии нефти, сложное и зависит от множества факторов. Важным моментом является условие объемного протекания, когда формируется непрерывная структура (односвязная) из молекул сорта А (например, нефти), а вода оказывается в многосвязной каплевидной форме или наоборот. Интересен сам переход от одного случая к другому, который надо исследовать, как критерий для протекания. Все это требует кроме теоретических еще и широких инструментальных исследований, особенно кинети-

ческих процессов, которые следует обработать и теоретически. Эти явления трудно исследуются, но тем не менее представленной теорией достаточно надежно установлено:

вода может существовать в двух жидких фазах – глобулярная вода, когда межленточное взаимодействие существенно, и клубковая вода, когда это взаимодействие несущественно; свойства этих фаз различны;

точка перехода от одной фазы к другой определяется по положению нижнего уровня энергии нелинейного уравнения Шредингера, которая зависит от окружения;

смеси более сложны для исследования, но и там двухфазная жидкая вода проявляет свои свойства, образуя клатраты (водяные “авоськи” с разным содержимым) или гидраты (льдоподобные структуры без “авосек”);

специальный подход к исследованию статсуммы и полученные выражения для свободной энергии позволяют исследовать термодинамические свойства, даже в окрестностях фазового перехода для воды, водных растворов и смесей.

Поскольку в рамках изложенной теории не рассматриваются жестко связанные с поверхностью поры горной породы вода и нефть, то при объяснении механизма влияния различных видов связанной воды на эффективность вытеснения нефти из межскважинного пространства пласта большими оторочками водных растворов реагентов ФХ-методов в сферу действия этой теории попадают свободная вода в поровом пространстве и подвижные составляющие связанной воды и пластовой нефти, представленные фазами коллоидных частиц типа соответственно НКМА и ФПС.

Определенное экспериментально-заметное увеличение подвижности спиновых зондов в остаточной нефти и связанной воде модели пластов $D_{1,2}$ Югомаш-Максимовского месторождения (порода КМ) хорошо согласуется с показанным теоретически фазовым переходом “глобула – клубок”.

Методом диэлектрической спектроскопии подтвержден предсказываемой теорией фазовый переход расслоения “жидкость – жидкость” вблизи пластовой температуры для фаз связанной воды и пластовой нефти, составленных из частиц типа НКМА и ФПС. Как уже отмечалось, вблизи фазового перехода диффузия частиц замедляется в десятки раз. С учетом того, что пластовая температура для фаз флюидов, насыщающих продуктивный коллектор, отражает критическую точку растворения (вывод ранее получен экспериментальным путем), в подвижной составляющей связанной воды для наиболее высокомолекулярных фракций реагентов ФХ-методов

типа водорастворимых ПАВ и полимеров будет наблюдаться при пластовой температуре их еще более замедленная диффузия по сравнению с показанной теоретически. В имеющих структуру, близкую к конденсационно-кристаллизационным структурам, неподвижных, тонких прослойках воды на границах с поверхностями пор и пластовой нефти происходит окончательное замедление диффузионных процессов этих реагентов.

На примере иона ПАВ, рассмотренного в теории, показан наиболее вероятный механизм необратимого поглощения подвижной составляющей связанной воды реагентов ФХ-методов.

Приведенная теория позволяет объяснить с физической точки зрения ряд важных явлений, происходящих в пласте при вытеснении из него нефти большими оторочками водных растворов реагентов ФХ-методов.

ÉÎ‡, ‡ 11

ëï ÕàÄ àÖï ÄçàáàÄ çÖî íÖéíÑÄóà
èãÄëíéÇ èêà èêààÖçÖçàà Äéãúò àï
éíéêéóÜä ÇéÑçÖï êÄëíÇéêéÇ
êÖÄÉÖçíéÇ î ï -àÖíéÑéÇ
à àï äéàèéáàñàâ

Результаты экспериментальных исследований методами диэлектрической спектроскопии и спинового зонда простых и сложных моделей остаточной нефти не подтверждают действующую схему механизма нефтеотдачи песчаниковых коллекторов [93] при вытеснении из них нефти большими оторочками водных растворов реагентов ФХ-методов.

Существующие экспериментальные методы подбора реагентов ФХ-методов, основанные на определении их способности снижать межфазное натяжение на границе раздела нефти с водой, улучшать избирательное смачивание нефтеносных пород водой, вызывать внутрипластовое эмульгирование нефти, увеличивать соотношение подвижностей нефти и воды, адсорбироваться на поверхности горной породы, не отражают реальный процесс вытеснения нефти в межскважинном пространстве пласта. Здесь перестает работать основное (отличительное) свойство реагентов ФХ-методов – их высокая поверхностная активность. В пластовых условиях она существенно снижается. Отсюда вытекает и неправильная оценка перечисленных элементарных составляющих процесса вытеснения нефти. Значительное снижение поверхностной активности данных реагентов обусловлено высокой степенью структурирования пластовых флюидов в этой области пласта, в том числе и нагнетаемого в коллектор водного раствора реагента (или композиции реагентов). Водный раствор в результате фазового перехода в ПЗП “свободная жидкость – жидкость, характеризующаяся резким увеличением степени ее структурирования” в межскважинном пространстве пласта сближается по структурно-механическим свойствам с остаточной неф-

тью и связанной водой, экранируя поверхность горной породы и пластовой нефти тонкими прослойками воды с конденсационно-кристаллизационной структурой, препятствующими молекулярной диффузии реагента из раствора к этим поверхностям. Вследствие этого, указанные элементарные составляющие процесса вытеснения нефти в реальном пласте не проявляются (или не имеют практического значения). Более того, в межскважинном пространстве коллектора замедляются химические реакции между осадкообразующими реагентами – омыления при щелочном заводнении, сшивки макромолекул полимера (типа полиакриламида) между собой в сшитых полимерных составах и другие, вследствие высокой степени структурирования пластовых флюидов в этой части пласта.

Таким образом, в области продуктивного пласта, где сосредоточены основные запасы извлекаемой нефти, применение реагентов ФХ-методов не приводит к увеличению коэффициентов вытеснения нефти и охвата пласта заводнением, т.е. к повышению нефтеотдачи по сравнению с обычным заводнением. В данном случае прогноз нефтеотдачи по данным действующего комплекса лабораторных испытаний нефтевытесняющих агентов недостоверен, поскольку он не учитывает реальный физико-химический фактор, являющийся доминирующим в повышении нефтеотдачи при многофазной фильтрации с использованием реагентов (композиций реагентов) ФХ-методов.

Поскольку в пределах ПЗП вытесняющий нефть водный раствор реагентов ФХ-методов в основном является еще свободной жидкостью, то указанный комплекс лабораторных испытаний формально правильно отражает процесс вытеснения нефти в этой части пласта. Подтверждением этого являются положительные эффекты от обработок ПЗП по разнообразным технологиям с применением данных реагентов. В действительности, процесс вытеснения нефти водными растворами реагентов даже в пределах ПЗП далек от действующей схемы механизма нефтеотдачи пластов, особенно в части непроизводительных потерь реагентов. Явно преувеличена роль адсорбции реагентов ФХ-методов на поверхности горной породы. Вследствие несовершенства существующих гидродинамических экспериментальных методов установления адсорбции реагентов в пластовых условиях на поверхности пор коллектора, где фактически определяется суммарное необратимое поглощение реагента горной породой и пластовыми флюидами, происходит подмена адсорбцией реальных явлений – хемосорбции НПАВ коллоидными частицами остаточной нефти типа ФПС и геле-

образования (студнеобразования) водорастворимых полимеров типа полиакриламидов в пределах ПЗП по причине их слабых химических взаимодействий типа водородных связей с указанными частицами нефти. При такой подмене трудно достоверно что-либо сказать об улучшении избирательного смачивания нефтеносных пород водой в результате закачки в пласт реагента. Хемосорбция и гелеобразование реагентов способствуют увеличению охвата пласта заводнением только в пределах ПЗП. При этом значительная часть реагента остается в данной области пласта, т.е. в межскважинное пространство нефтеносного коллектора поступает водный раствор значительно обедненный реагентом и неспособный активно вытеснять из него нефть. По отношению к приросту нефтеотдачи эффект от увеличения охвата заводнением ПЗП компенсируется в данном случае отрицательной нефтевытесняющей способностью реагента. Следовательно, хемосорбция и гелеобразование в ПЗП приводят к значительным непроизводительным потерям реагентов ФХ-методов при применении их большими оторочками водных растворов.

Определяющими факторами процесса вытеснения нефти водными растворами реагентов от точки нагнетания до точки отбора жидкости являются коллоидно-дисперсное состояние пластовых флюидов, термодинамическая и агрегативная устойчивость коллоидных частиц, входящих в них.

Наиболее общая закономерность для изученных разнообразных моделей остаточной нефти – склонность к фазовым переходам фаз пластовой нефти и связанной воды вблизи пластовой температуры. Это свидетельствует о том, что пластовая температура для фаз флюидов, насыщающих продуктивный коллектор, отражает критическую точку растворения. Фаза ФПС и мезофаза – наиболее неустойчивые из фаз пластовой нефти. Наряду с фазой мицеллообразных коллоидных частиц нефти, фаза ФПС входит в подвижную составляющую остаточной нефти и преимущественно вытесняется из образцов горных пород с естественной водо- и нефтенасыщенностью. Мезофаза, также как и фаза ТКГ-частиц нефти на поверхности пор, представляет неподвижную часть пластовой нефти. При температурах выше пластовой мезофаза переходит в другие фазы нефти. В области температур выше 343 К наблюдается для фаз остаточной нефти расслоение на две фазы с выделением твердой фазы и расслоение фаз связанной воды, в том числе и входящих в ее неподвижную составляющую, с выделением фазы свободной воды. Примечательно, что вытеснение нефти из образцов полимиктовых отложений с

ярко выраженной гидрофильностью при их пластовой температуре, близкой к 343 К, водным раствором полиакриламида, сопровождается слабой его адсорбцией на поверхности породы (не имеющей практического значения). При этом наблюдаются гелеобразование полиакриламида в ПЗП и его отрицательная нефтевытесняющая способность.

Реальный механизм вытеснения нефти из песчаниковых коллекторов большими оторочками водных растворов реагентов ФХ-методов различен в призабойной зоне пласта и в межскважинном пространстве. Но при этом низкая эффективность применения таких оторочек с целью повышения нефтеотдачи пласта закладывается уже в ПЗП вследствие коллоидно-дисперсного состояния пластовых флюидов, а учет доминирующей роли физико-химического фактора в межскважинном пространстве пласта позволяет логически объяснить неэффективность использования реагентов ФХ-методов по всему объему пласта.

Близкая к реальной схема механизма нефтеотдачи пластов при применении больших оторочек водных растворов реагентов (композиций реагентов) ФХ-методов выглядит следующим образом [90].

Поскольку насыщающая продуктивный коллектор и остаточная нефти, связанная вода представлены многообразием фаз, совместно сосуществующих, то эффективность вытеснения нефти с применением водорастворимых реагентов ФХ-методов определяется видами составляющих данные флюиды коллоидных частиц, их строением, содержанием, агрегативной и термодинамической устойчивостью. Сопутствующие вытеснению нефти ФХ-процессы и фазовые переходы в пластовых флюидах и вытесняющем агенте происходят в пределах ПЗП. Из ФХ-процессов – адсорбции реагента на поверхности пор и его хемосорбции коллоидными частицами нефти типа ФПС – практическое значение имеет только хемосорбция. Фазовые переходы – гелеобразование в ПЗП водорастворимых полимеров типа полиакриламида; появление в связанной воде новой фазы типа воды, адсорбированной на различных минералах поверхности порового пространства; частичный переход других фаз пластовой нефти в мезофазу и фазу из мицеллообразных коллоидных частиц остаточной нефти и переход вытесняющего водного раствора реагента из состояния свободной жидкости в состояние, характеризующееся резким увеличением степени ее структурирования, сопровождаются заметным снижением нефтевытесняющей способности реагентов (композиций реагентов). В случаях хемосорбции и гелеобразова-

ния увеличивается охват ПЗП заводнением. Этот положительный эффект нивелируется в данных ситуациях отрицательной нефтевытесняющей способностью реагента (меньшей, чем у воды). В межскважинном пространстве пласта доминирующее значение имеет фазовый переход в вытесняющем агенте в пределах ПЗП “свободная жидкость – жидкость, характеризующаяся резким увеличением степени ее структурирования”. Этот переход приводит к экранированию поверхностей горной породы и подвижной составляющей пластовой нефти тонкими прослойками воды с конденсационно-кристаллизационной структурой. В результате реагент (композиция реагентов) активно не участвует в процессе вытеснения нефти и расходует-ся на изменение физико-механических свойств остаточной нефти и связанной воды (преимущественно подвижной составляющей связанной воды) вследствие замедления диффузионно-химических процессов реагентов ФХ-методов в данной области пласта. Непроизводительные потери реагентов здесь обусловлены необратимым их поглощением подвижной частью связанной воды, а применение больших оторочек водных растворов реагентов ФХ-методов не приводит к увеличению нефтеотдачи в области пласта от точки нагнетания до точки отбора жидкости по сравнению с обычным заводнением.

В связи с тем, что большинство уникальных и крупных месторождений нефти России находятся в поздней и конечной стадиях разработки, актуальной является проблема ограничения притока воды в добывающие скважины [128]. Применение для этой цели по разнообразным технологиям водорастворимых осадкогелеобразующих реагентов характеризуется сравнительно невысокой эффективностью и надежностью [93]. В настоящий момент трудно прогнозировать конкретные отрицательные последствия таких обработок ПЗП, но в будущем при доработке месторождений несомненно возникнут трудности, связанные с блокированием коллоидными осадками неизвлеченной нефти в дальней призабойной зоне пласта. При отсутствии альтернативных методов использование водорастворимых осадкогелеобразующих реагентов для изоляции притока воды в добывающие скважины широко распространено в нефтегазодобывающих предприятиях [68, 93]. Для ограничения притока воды, а тем более газа, в добывающие скважины карбонатных коллекторов не разработаны надежные методы с применением водорастворимых химических реагентов. Да и возможность разработки таких методов представляется нереальной по причине высокой гидрофобности поверхности порового пространства таких коллекторов. Исследованиями методом

спинового зонда горных пород после моделирования на них процесса водо- и газоизоляции и промышленными испытаниями [32] показана высокая эффективность и надежность технологий ограничения притока воды и газа в добывающие скважины карбонатных коллекторов с использованием высокомолекулярных нефтерастворимых реагентов, газонепроницаемых небольших оторочек воды и поля низкочастотных упругих колебаний. В основу эффективного применения этих технологий заложены – резкое увеличение под влиянием нефтерастворимого реагента специфических гидрофобных взаимодействий [104] нефтяного раствора этого реагента на поверхности горной породы в присутствии воды; разрушение структуры и удаление физически связанной воды из зоны изолирующего воздействия и полный охват им ПЗП при воздействии упругими колебаниями. Степень охвата изолирующим воздействием ПЗП влияет на эффективность ограничения притока воды или газа в скважину. При эффективном ограничении притока газа охват ПЗП указанным воздействием должен быть полным. По существу, применение рассмотренных технологий не сопровождается отрицательными последствиями, они являются альтернативными по отношению к технологиям с использованием водорастворимых осадкогелеобразующих реагентов для ограничения притока воды и газа в добывающие скважины песчаных и карбонатных коллекторов.

Поскольку основным препятствием для эффективного применения больших оторочек водных растворов реагентов ФХ-методов в межскважинном пространстве пласта являются тонкие прослойки связанной воды на границе с поверхностями пластовой нефти и горной породы, то очевидно надо разрушить их структуру и удалить из этой области пласта, например, с помощью воздействия физических полей, способных проникать на большие расстояния от их источника в продуктивный пласт в течение процесса закачки в него оторочек водных растворов реагентов. Теоретически, в качестве такого поля можно использовать поле низкочастотных сейсмических волн (площадное вибросейсмическое воздействие) [68], тем более, что при самостоятельном промышленном применении вибросейсмического воздействия на некоторых месторождениях получен положительный результат [91]. Несмотря на это, однозначно ответить на вопрос об успешности и преимуществах применения больших оторочек водных растворов реагентов ФХ-методов в сочетании с площадным вибросейсмическим воздействием с целью повышения нефтеотдачи пластов затруднительно, так как отсутствует строгая физическая теория рас-

пространения сейсмических волн в продуктивном пласте, учитывающая коллоидно-дисперсное состояние пластовых флюидов, и позволяющая рассчитать виброускорение в окрестности коллоидных частиц физически связанной воды, находящихся на расстояниях от источника сейсмических волн с известной мощностью, сравнимых с межскважинными расстояниями. Наличие информации о величине указанного виброускорения позволяет сделать выводы о возможности разрушения структуры физически связанной воды (переходе ее в свободную воду) и удалении ее из данной области пласта. Подобную информацию также затруднительно получить в промысловых условиях экспериментальным путем.

Приведенное обоснование механизма нефтеотдачи пластов (его физико-химического фактора) с применением больших оторочек водных растворов реагентов (композиций реагентов) ФХ-методов позволяет сделать заключение – не существует доступного химического реагента (т.е. его невозможно, или чрезвычайно трудно синтезировать), с помощью водных растворов которого можно эффективно вытеснять нефть из межскважинного пространства пласта. Причина этого – реагент, предназначенный для повышения нефтеотдачи пластов, должен обладать не только высокой нефтевытесняющей способностью, но и ярко выраженной функцией разрушителя структуры по крайней мере физически связанной воды (переводить ее в состояние свободной воды). Наиболее легко переход связанной воды в свободную воду достигается путем нагрева ее до температур, превышающих 343 К, т.е. идеальный нефтевытесняющий реагент при его содержании в пластовых флюидах в микроколичествах должен интенсивно “нагревать” значительные объемы связанной воды, не теряя при этом своей вытесняющей способности, что практически невозможно.

Областью эффективного использования реагентов (композиций реагентов) ФХ-методов являются только лишь обработки ПЗП с их применением по различным технологиям.

Перспектива дальнейшего исследования научных проблем нефтеотдачи пластов заключается в уточнении физико-химического фактора механизма нефтеотдачи пластов с применением реагентов ФХ-методов для карбонатных коллекторов нефти; полномасштабном исследовании механизма нефтеотдачи с использованием полей упругих (вибросейсмических) колебаний, тепловых, электромагнитных и других в сочетании с гидродинамическими методами, а также с комплексными обработками ПЗП, в том числе физическими методами совместно с закачкой в пласты химических реагентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что заводнение нефтяных месторождений с небольшими добавками разнообразных химических реагентов и их композиций с целью увеличения коэффициента вытеснения нефти и охвата заводнением нефтеносного пласта реализуется на практике с конца 60-х годов прошлого века, до сих пор не сделаны окончательные выводы о целесообразности применения такого вида воздействия на продуктивный коллектор. Более того, невелик видимый прогресс в изучении физико-химических основ применения таких реагентов для повышения нефтеотдачи пластов. Возможность реализации в природном коллекторе нефти основных принципов, заложенных в существующие технологии повышения нефтеотдачи пластов с использованием химических реагентов, – возможно большее снижение межфазного натяжения на границе раздела нефти с водой и увеличение соотношения подвижностей нефти и воды, научно строго не обоснована и часто не подтверждается практикой разработки нефтяных месторождений с применением больших оторочек водных растворов реагентов ФХ-методов и их композиций.

В результате проведенных исследований методами диэлектрической спектроскопии, спинного зонда, квантовой статистики и теории поля извлекаемых нефтей; изовязкозных моделей пластовых нефтей; искусственной нефти (растворитель № 1); ряда свободных жидкостей (в том числе и пластовых вод); разнообразных моделей остаточной нефти, являющихся продуктами гидродинамического моделирования на образцах пород по ОСТ 39-195–86 процесса вытеснения из них нефти как водой, так и с применением реагентов, а также изучения свойств смесей вода – нефть в поре, была создана и обоснована близкая к реальной схема механизма нефтеотдачи пластов (его физико-химического фактора) при вытеснении нефти из песчаниковых коллекторов большими оторочками водных растворов реагентов ФХ-методов и их композиций.

Для идентификации различных видов тонкодисперсных коллоидных частиц, составляющих извлекаемые, пластовые и остаточные нефти, был экспериментально разработан каталог

спектров комплексной диэлектрической проницаемости модельных дисперсных систем в диапазоне частот электромагнитного поля от $2 \cdot 10$ до $3 \cdot 10^9$ Гц. В качестве таких систем использовали НПАВ-ОП-10 и АФ₉-12 и их водные растворы с массовой долей неонала от 1 до 100 %. Ранее, с помощью других физических методов в подобных системах были установлены фазы коллоидных частиц типа фрагментов пространственных сеток, мицелл различных видов, жидкокристаллических (мезофаза), гелей и твердокристаллических. С использованием температурных зависимостей структурных и динамического параметров, характеризующих выявленные в спектрах релаксации, обусловленные различными видами коллоидных частиц, был проведен анализ соответственно термодинамической и агрегативной устойчивости этих частиц в интервале температур от 293 до 353 К. Для модельных дисперсных систем выявлены следующие основные закономерности: фазовый переход при температурах выше температуры плавления НПАВ фаз некоторых видов коллоидных частиц в фазы других видов коллоидных частиц; самая неустойчивая из фаз коллоидных частиц – мезофаза; фазовые переходы типа “жидкость – жидкость” (склонность к расслоению фазы на две фазы или его начало) вблизи температур плавления неоналов ОП-10 и АФ₉-12.

С помощью каталога диэлектрических спектров модельных дисперсных систем расшифрованы спектры извлекаемых нефтей (в том числе и нефтей с повышенной вязкостью), изовязкозных моделей пластовых нефтей, растворителя № 1 и идентифицированы виды коллоидных частиц, входящих в них. Вопреки имеющейся информации о наличии мезофазы в нефтях с повышенной вязкостью, в спектрах названных систем отсутствует отражающая ее релаксация. Анализ термодинамической и агрегативной устойчивости выявленных в исследованных нефтях и моделях нефтей коллоидных частиц показал, что вблизи пластовой температуры фазы коллоидных частиц склонны к расслоению на две фазы, а в области температуры 353 К – к выделению твердой фазы. Растворитель № 1 сходен с нефтями Терригенного Девона не только по поверхностным свойствам и взаимной растворимости составляющих его компонентов, но и по диэлектрическим свойствам, и является одним из наиболее эффективных реагентов смешивающегося вытеснения.

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости простейших (сухие и насыщенные бензином БР-2 песчаники), простых (сухие песчаники, насыщенные водой, водными растворами НПАВ, смесью глицерин – вода, извлекаемыми нефтя-

ми и моделями нефтей) и сложных (водо- и нефтенасыщенные песчаники после вытеснения из них нефти как водой, так и с использованием реагентов или композиций реагентов) моделей остаточной нефти содержат от двух и более перекрывающихся релаксаций, подчиняющихся известным экспериментально найденным соотношениям Максвелла – Вагнера; Дебая; Коула – Дэвидсона и правилу m -й степени. По этим релаксациям, в данных системах с использованием каталога спектров модельных дисперсных систем установлены следующие виды коллоидных частиц нефти: фрагменты пространственных сеток (ФПС); твердокристаллические или набор твердокристаллических и гелеобразных частиц (ТКГ) на поверхности пор; жидкокристаллические и мицеллообразные. С помощью известных диэлектрических спектров воды, взаимодействующей с поверхностью пористых сред, идентифицированы виды коллоидных частиц связанной воды в моделях остаточной нефти – наиболее крупные молекулярные агрегаты (НКМА) граничного с поверхностью пор слоя воды; тонкая прослойка воды на поверхности остаточной нефти; вода, адсорбированная на различных минералах поверхности горной породы; фрагменты мономолекулярного слоя воды (МСВ) на поверхности пор.

По температурным зависимостям диэлектрических параметров, характеризующих выявленные релаксации в спектрах данных систем, проведен анализ термодинамической, агрегативной устойчивости и изменений числа коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды, отражаемых этими релаксациями. Большинство выявленных по результатам анализа явлений наблюдаются в модельных дисперсных системах, извлекаемых нефтях и моделях нефтей. Установлены следующие явления:

фазовые переходы в фазах коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды вблизи пластовой температуры типа “жидкость – жидкость”;

фазовые переходы в фазах коллоидных частиц пластовых флюидов моделей остаточной нефти при температурах, превышающих температуру начала перехода граничного слоя воды в свободную воду (343 К), типа выделения из фаз пластовой (остаточной) нефти твердой фазы или склонность к этому и фазы свободной воды из фаз связанной воды;

фазовые переходы фаз одних видов коллоидных частиц нефти в фазы других видов этих частиц при температурах выше пластовой;

возможность идентификации на качественном уровне адсорбции НПАВ на поверхности пор по аномальным изменени-

ям термодинамической, агрегативной устойчивости и числа твердокристаллических или ТКГ-частиц нефти в области пластовой температуры и высаживания неониров из водных растворов в объеме пор – по резким изменениям этих характеристик для других видов коллоидных частиц при температурах выше пластовой;

в простейших моделях остаточной нефти обнаружены в незначительных количествах фазы коллоидных частиц нефти, за исключением фазы ФПС; при температурах выше пластовой мезофаза полностью переходит в фазу мицеллообразных коллоидных частиц;

в некоторых сложных моделях остаточной нефти при пластовых температурах отсутствует мезофаза;

фаза ФПС и мезофаза самые неустойчивые из фаз пластовой нефти; из горных пород с естественной водо- и нефтенасыщенностью преимущественно вытесняется фаза ФПС, – теоретически, из реального пласта можно полностью извлечь только нефть, представленную данной фазой;

наблюдается подобие на качественном уровне термодинамической и агрегативной устойчивости коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды в моделях пласта с естественной и искусственной водо- и нефтенасыщенностью, при отсутствии полного подобия;

появление при пластовой температуре в модели пласта воды, адсорбированной на различных минералах поверхности порового пространства, после вытеснения из нее нефти с использованием реагентов, при отсутствии ее после вытеснения нефти из данной модели водой;

пластовая температура для фаз флюидов, насыщающих продуктивный коллектор, отражает критическую точку растворения.

Из диэлектрических параметров, характеризующих выявленные релаксации в спектрах сложных моделей остаточной нефти, проведено физическое обоснование измеренного при пластовой температуре максимума тангенса угла диэлектрических потерь для решения следующих задач:

оценка относительной нефтewытесняющей способности реагента (композиции реагентов);

идентификация сопутствующих вытеснению нефти из моделей пласта физико-химических процессов и фазовых переходов.

На основе этого параметра выведены соотношения для определения параметров вытеснения из модели пласта различных видов коллоидных частиц пластовой нефти. Получены числен-

ные критерии оценки нефтевытесняющей способности реагента и выявления ФХ-процессов и фазовых переходов.

Тестирование реагентов по разработанным методикам дало следующие результаты:

реагенты ФХ-методов и их композиции являются неэффективными нефтевытесняющими агентами, более того, большинство из них обладают отрицательной нефтевытесняющей способностью (меньшей, чем у воды);

отрицательная нефтевытесняющая способность этих реагентов обусловлена ФХ-процессами и фазовыми переходами, происходящими в пределах призабойной зоны пласта (ПЗП);

водорастворимые НПАВ и полимеры типа гипана и полиакриламидов, а также их композиции не адсорбируются на поверхности пор песчанников коллекторов, или их адсорбция не имеет практического значения;

некоторые из НПАВ характеризуются хемосорбцией на ФПС остаточной нефти, имеющей практическое значение;

реагенты ФХ-методов и их композиции не способны вызывать внутрипластовое эмульгирование нефти и улучшать избирательное смачивание нефтеносных пород водой в песчанниковых коллекторах;

установлены фазовые переходы – гелеобразование в ПЗП водорастворимых полимеров типа полиакриламидов и гипана, вследствие слабых химических взаимодействий типа водородных связей их водных растворов с ФПС пластовой нефти; появление в связанной воде новой фазы типа воды, адсорбированной на различных минералах поверхности порового пространства; частичный переход других фаз пластовой нефти в мезофазу и фазу из мицеллообразных коллоидных частиц остаточной нефти; переход вытесняющего водного раствора реагента из состояния свободной жидкости в состояние, характеризующееся резким увеличением степени ее структурирования;

ФХ-процессы и фазовые переходы происходят в пределах ПЗП и сопровождаются значительным снижением нефтевытесняющей способности реагентов или их композиций;

в пластовых условиях поверхностная активность реагентов резко снижается, особенно в межскважинном пространстве пласта;

в пределах ПЗП вытесняющий водный раствор реагента ведет себя еще как свободная жидкость, что является основной причиной получения положительных результатов от обработок ПЗП реального коллектора нефти с применением по различным технологиям реагентов ФХ-методов;

определяемая методами действующего комплекса лаборатор-

ных испытаний нефтewытесняющих реагентов адсорбция реагента подменяет реальные явления – хемосорбцию НПАВ коллоидными частицами остаточной нефти типа ФПС, гелеобразование (студнеобразование) водорастворимых полимеров в ПЗП и необратимое поглощение реагентов составляющими связанной воды;

хемосорбция и гелеобразование реагентов в ПЗП – это значительная составляющая их непроизводительных потерь при вытеснении нефти из пласта большими оторочками их водных растворов, поскольку поступающий из ПЗП в межскважинное пространство пласта сильно обедненный реагентом раствор не способен активно вытеснять из него нефть, а положительный эффект повышения охвата ПЗП заводнением компенсируется в данном случае отрицательной нефтewытесняющей способностью реагента;

целесообразность применения сшитых полимерных составов для ограничения притока воды в добывающие скважины не бесспорна, поскольку и без сшивок полиакриламиды при взаимодействии с ФПС пластовой нефти дают устойчивые гелеобразные структуры, обеспечивающие водоизоляционный эффект.

Результаты проведенного тестирования реагентов ФХ-методов противоречат данным действующего комплекса лабораторных испытаний нефтewытесняющих реагентов, подтверждают положительные результаты от обработок ПЗП с использованием данных реагентов и низкие оценки эффективности применения больших оторочек водных растворов этих реагентов на некоторых нефтяных месторождениях России.

Для оценки изменений физико-механических свойств остаточной нефти и связанной воды в результате воздействия реагентом на модель пласта песчаниковых коллекторов нефти обоснован и использован динамический параметр – наивероятнейшее время диэлектрической релаксации (время релаксации), характеризующий выявленные релаксации в измеренных при пластовой температуре спектрах названной модели после вытеснения из нее нефти водой и с применением реагента.

На основе этого параметра выведена формула для определения изменений степени агрегативной устойчивости коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды после воздействия на модель пласта реагентом. Даны численные критерии оценки изменения вязкости среды, окружающей различные виды коллоидных частиц указанных пластовых флюидов.

Испытанные нефтewытесняющие реагенты (в том числе и

реагенты ФХ-методов и их композиции) изменяют физико-механические свойства остаточной нефти и связанной воды, но в разной степени. Поскольку известны низкая нефтевытесняющая способность реагентов ФХ-методов и их композиций и фазовый переход водных растворов этих реагентов в ПЗП, приводящий к резкому увеличению их степени структурирования в межскважинном пространстве пласта, – можно представить схему механизма нефтеотдачи в этой области пласта.

При вытеснении нефти из межскважинного пространства пласта водными растворами названных реагентов они расходуются на изменение физико-механических свойств остаточной нефти и связанной воды, активно не участвуя в процессе вытеснения пластовой нефти по причине экранирования ее подвижной составляющей фазой коллоидных частиц неподвижной части связанной воды, имеющей конденсационно-кристаллизационную структуру (резко замедляется молекулярная диффузия реагента из вытесняющего раствора к поверхности нефти, аналогичное явление наблюдается и у поверхности горной породы).

Низкая эффективность применения в межскважинном пространстве продуктивного коллектора с целью увеличения нефтеотдачи пласта осадкообразующих реагентов, щелочей и сшитых полимерных составов определяется сильным замедлением химических реакций, вследствие высокой степени структурирования пластовых флюидов в этой части пласта.

При исследованиях методом спинового зонда свободных жидкостей, простых и сложных моделей остаточной нефти получена следующая информация:

определена локальная подвижность пластовой и технической воды; водных растворов осадкообразующих реагентов, коллоидного осадка, смеси хлористого кальция с N,N диметилформамидом; глицерина и его смесей с водой; извлекаемых нефтей, их смесей и изовязкой модели пластовой нефти; керосина, углеводородного дистилата, раствора бутылкаучука-2045 в бензине, аналога растворителя № 1, смесей нефти с дистилатом и аналогом растворителя № 1; водной и нефтяной фаз в водонефтяных эмульсиях; подвижной составляющей связанной воды и пластовой нефти в простых моделях остаточной нефти; подвижной составляющей связанной воды и остаточной нефти в сложных моделях остаточной нефти;

установлена энергия активации спинового зонда в нефтяной и водной фазах простых и сложных моделей остаточной нефти, в извлекаемых нефтях и нефтяной фазе водонефтяной эмульсии;

идентифицированы фазовые переходы типа микрорасслоения системы в водной фазе водонефтяной эмульсии и смеси нефть – аналог растворителя № 1; в маловязкой жанажольской нефти и смеси жанажольской и кенкиякской нефтей;

вытеснение нефти из песчаников водными растворами реагентов ФХ-методов в отличие от воздействия водой или смесью глицерин – вода является сложным диффузионно-химическим процессом, что подтверждает явление экранирования подвижной части пластовой нефти неподвижной составляющей связанной воды по механизму замедления молекулярной диффузии реагента из вытесняющего раствора к поверхности нефти;

выведены соотношения для определения параметров изменения вязкости подвижных составляющих остаточной нефти и связанной воды и численные критерии оценки этих параметров, установлена взаимосвязь между этими параметрами и параметрами изменения степени агрегативной устойчивости коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды;

установлены виды коллоидных частиц, входящих в подвижную составляющую остаточной нефти и связанной воды, – ФПС и мицеллообразные в нефтяной, а НКМА и фрагменты МСВ в водной фазе; определены численные критерии оценки изменений вязкости этих составляющих пластовых флюидов по комбинации параметров изменения степени агрегативной устойчивости коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды;

непроизводительные потери реагентов ФХ-методов в межскважинном пространстве пласта в основном обусловлены их необратимым поглощением подвижной составляющей связанной воды.

На основе исследований методом спинового зонда обводненных моделей пласта после их изоляции разработаны и успешно прошли опытно-промышленные испытания технологии ограничения притока воды и газа в добывающие скважины карбонатных коллекторов с применением высокомолекулярных нефтерастворимых реагентов, газонепроницаемых небольших оторочек воды и поля низкочастотных упругих колебаний. Технологии являются альтернативными по отношению к широко применяемым технологиям изоляции притока воды в скважины песчаниковых коллекторов с использованием водорастворимых осадкогелеобразующих реагентов. Лабораторными исследованиями установлено:

по сравнению с микровязкостью подвижной составляющей связанной воды в водо- и нефтенасыщенных песчаниках, мик-

ровязкость аналогичной составляющей этой воды в карбонатных породах в присутствии нефтяной фазы выше в 10–14 раз;

низкочастотное поле упругих колебаний активно влияет на структуру пластовых флюидов, в частности, оно вызывает фазовый переход – выделение свободной воды из связанной.

Методами квантовой статистики и теории поля создана физическая теория, позволяющая исследовать свойства смеси вода – нефть в поре горной породы. Теория объясняет и подтверждает ряд важных явлений, установленных при изучении моделей остаточной нефти методами диэлектрической спектроскопии и спинового зонда.

Применение больших оторочек водных растворов реагентов ФХ-методов или их композиций для повышения нефтеотдачи пластов песчаных коллекторов не обеспечивает большего уровня добычи нефти, чем при обычном заводнении.

Не существует доступного химического реагента, с помощью водных растворов которого можно эффективно вытеснять нефть из межскважинного пространства пласта.

Представленная схема механизма нефтеотдачи пластов (его физико-химического фактора) с применением больших оторочек водных растворов реагентов ФХ-методов и их композиций, не подтверждает возможность реализации в природном нефтяном коллекторе основных принципов, на которых базируются современные технологии повышения нефтеотдачи пластов с использованием указанных реагентов, – возможно большее снижение межфазного натяжения на границе раздела нефти с водой и увеличение соотношения подвижностей нефти и воды.

Областью эффективного использования реагентов ФХ-методов и их композиций являются только лишь обработки ПЗП с их применением по различным технологиям.

Перспектива дальнейшего исследования научных проблем нефтеотдачи пластов заключается в уточнении физико-химического фактора механизма нефтеотдачи пластов с применением реагентов ФХ-методов для карбонатных коллекторов нефти; полномасштабном исследовании и обосновании механизма нефтеотдачи пластов с использованием полей упругих (вибросейсмических) колебаний, тепловых, электромагнитных и других в сочетании с гидродинамическими методами, а также с комплексными обработками ПЗП, в том числе физическими методами совместно с закачкой в пласты химических реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение // Второе изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
2. *Алмаев Р.Х.* Применение композиций полимеров и НПАВ для вытеснения нефти // Нефтяное хозяйство. – 1993. – № 12. – С. 22–24.
3. *Анализ эффективности заводнения с учетом характера течения жидкостей на микроуровне* // В.В. Кадет, В.И. Селяков, М.М. Мусин, Р.М. Мусин // Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 12. – С. 40–43.
4. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 272 с.
5. А.С. 1628611, СССР. Способ разработки нефтяной залежи // Ю.В. Ревизский И.Ф. Рахимкулов, В.П. Дыбленко. (СССР).
6. *Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В.* Физика и механика полимеров: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. школа, 1983. – 391 с.
7. *Бахтизин Р.З., Гоц С.С., Кондратьев А.М.* Установка для измерения комплексной диэлектрической проницаемости на инфранизких частотах // М.: Приборы и техника эксперимента. – 1983. – № 1. – С. 115–118.
8. *Беляков В.Л., Фосс В.П., Кондратьев Н.А., Свиридов В.П.* Методы и средства для измерения содержания нефти в воде. – М.: ВНИИОЭНГ. Обзорная информация. Сер. Автоматизация и телемеханизация нефтяной промышленности, 1982, вып. 3. – 49 с.
9. *Борисова М.Э., Койков С.Н.* Физика диэлектриков. Учеб. пособие. – Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979. – 240 с.
10. *Брандт А.А.* Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. – М.: Физматгиз, 1963. – 404 с.
11. *Булыгин Д.В., Булыгин В.Я.* Геология и имитация разработки залежей нефти. – М.: Недра, 1996. – 382 с.
12. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* Стабильные радикалы. – М.: Химия, 1973. – 338 с.
13. *Быстров В. С.* Динамика систем с водородными связями // Биомедицинская радиоэлектроника. – 2000. – № 3. – С. 34.
14. *Валитов В.М., Ермолина И.В., Зуев Ю.Ф., Фельдман Ю.Д.* Автоматический временной диэлектрический спектрометр // Журнал физической химии. – 1987. – LXI, вып. 2. – С. 564–569.
15. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. – М.: Наука, 1986. – 246 с.
16. *Вахитов Г.Г., Симкин Э.М.* Использование физических полей для извлечения нефти из пластов. – М.: Недра, 1985. – 231 с.
17. *Вашман А.А., Пронин И. С.* Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. – М.: Наука, 1979. – 300 с.

18. Виноградов В.Г., Дахнов А.В., Пацкевич С.Л. Практикум по петрофизике. – М.: Недра, 2-е изд., перераб. и доп., 1990 – 227 с.
19. Влияние надмолекулярных структур на фильтрацию нефти в пористой среде / В.Е. Гальцев, И.М. Аметов, Е.М. Дзюбенко и др. // Коллоидный журнал. – 1995. – Т. 57, № 5. – С. 660–665.
20. Восстановление продуктивности добывающих скважин воздействием на призабойную зону пласта нефтяными растворителями / В.Н. Артемьев, В.Р. Госсман, А.М. Потапов и др. // Нефтяное хозяйство. – 1994. – № 2. – С. 56–60.
21. Выговский В.П. Влияние электропроводности нефти на эффективность работы электродегидрататоров. – Дис. канд. техн. наук. – М.: 1983. – 145 с.
22. Габуда С.П. Связанная вода. Факты и гипотезы. – Новосибирск: Наука, 1982.
23. Головкин С.Н., Захарченко Т.А., Залалиев М.И. Исследование взаимодействия хмреагентов с пластовыми флюидами во внутрипоровом пространстве образцов методом импульсной ЯМР – спектроскопии // Нефтяное хозяйство. – 1998. – № 2. – С. 21–23.
24. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Переходы типа клубок – глобула в полимерных системах. – Физика твердого тела. – М.: Мир, 1989.
25. Гусев А.А. Влияние поверхности пористых сред на физические свойства связанной воды // Тезисы докладов пятой республ. межотраслевой науч.-практич. конф. Баш. республ. правл. ВХО им. Д.М. Менделеева “Проблемы использования химических средств и методов увеличения нефтеотдачи пластов.” – Уфа: УНИ, 1980. – 238 с.
26. Гусев А.А. Динамика протонного движения в воде, взаимодействующей с поверхностью твердых тел // Тезисы докладов пятой республ. межотраслевой науч.-практич. конф. Баш. республ. правл. ВХО им. Д.И. Менделеева “Проблемы использования химических средств и методов увеличения нефтеотдачи пластов.” – Уфа: УНИ, 1980. – 238 с.
27. Дахнов В.М. Геофизические методы определения коллекторских свойств и нефтегазонасыщения горных пород. – М.: Недра, 1975. – 344 с.
28. Дегтярев Б.В., Бухгалтер Э.Б. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных районах. – М.: Недра. 1976. – 198 с.
29. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1987. – 398 с.
30. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
31. Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. – Киев: Наукова думка, 1972. – 206 с.
32. Дыбленко В.П., Камалов Р.Н., Шарифуллин Р.Я., Туфанов И.А. Повышение продуктивности и реанимация скважин с применением виброволнового воздействия. – М.: Недра. 2000. – 381 с.
33. Же, Вилем де. Физические свойства жидкокристаллических веществ / Пер. с англ. под ред. А.А. Веденова. – М.: Мир, 1982. – 152 с.
34. Жен де П. Иден скейлинга в физике полимеров. – М.: Мир, 1982.

35. *Захарченко Т.А.* Ядерная магнитная релаксация жидкостей в пористых средах. – Казань: КГУ, 1984. – 280 с.
36. *Идентификация физико-химических процессов при химическом воздействии на продуктивный коллектор*/Ю.В. Ревизский, А. С. Шайхлисламова, В.П. Будтов и др.//Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 7. – С. 50–52.
37. *Изучение вращательной диффузии глобулярных белков методом временной диэлектрической спектроскопии*/Ю.Д. Фельдман, В.Д. Федотов//Журнал физической химии. – 1987, том LXI, № 8. – С. 2001–2012.
38. *Исследование адсорбции смолесто-асфальтеновой фракции при фильтрации нефти и воды через модель нефтяного пласта*/И.М. Аметов, В.И. Бакарджиева, В.Е. Гальцев, В.А. Заболоцкая//Нефтяное хозяйство. – 1993. – № 3. – С. 57–59.
39. *Инструкция по водо- и газоизоляции пластов с использованием виброволнового воздействия*/В.П. Дыбленко, И.А. Туфанов, Ю.В. Ревизский и др. /Альметьевск. – 2001. – 23 с.
40. *Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей. Сборник*/Под ред. проф. М.И. Шахпаронова и доктора физ.-мат. наук Л.П. Филиппова. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1986. – 176 с.
41. *Карношина Е.Е.* Термобарические и гидрогеологические условия зоны катагенеза нефтегазоносных бассейнов//Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений топливно-энергетического сырья: Обзор/АОЗТ “Геоинформмарк”. – М.: 1996. – Вып. 3. – 37 с.
42. *Келивидзе В.И., Курзаев А.В.*//В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках. – М.: Наука, 1979. – С. 211–215.
43. *Коломейцев В. С., Константинов В.И.* Применение теории Максвелла – Вагнера и диаграммы Коул – Коула к измерению диэлектрических свойств водонефтяных эмульсий.//Коллоидный журнал. – 1976. – т. 38, вып. 2. С. 351–355.
44. *Кузнецов А.Н.* Метод спинового зонда. – М.: Наука, 1976, – 210 с.
45. *Куликов Д.В., Кузеев И.Р.* Фрактальное строение частиц дисперсной фазы в нефтяных системах//Научн. труды Второго Международного симпозиума “Наука и технология углеводородных дисперсных систем”. Том 1. – Уфа: Государственное изд-во научн.-техн. литературы “Реактив”, 2000. – 296 с.
46. *Лашнев В.И., Соболев В.Д., Чураев И.В.*//Теоретические основы химической технологии, 1976, Т. 10, № 6. – С. 926–930.
47. *Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Объемные взаимодействия в статистической физике полимерных молекул.//Успехи физ. наук. – 1979. – Т. 127. – С. 353.
48. *Лихтенштейн Г.И.* Метод спиновых меток в молекулярной биологии. – М.: Наука, 1974. – 256 с.
49. *Лозин Е.В.* Научные проблемы увеличения нефтеотдачи пластов//В сб. научн. трудов “Технологические и экономические проблемы доработки нефтяных месторождений”. – Уфа: Изд. БашНИПИнефть, вып. 96, 1999. – 180 с.
50. *Мантрова Г.М.* Температуры структурных переходов в воде с растворенным воздухом//Биомедицинская радиоэлектроника. – 1999. – № 7. – С. 58.

51. *Мархасин И.Л.* Физико-химическая механика нефтяного пласта. – М.: Недра, 1977. – 215 с.
52. *Мирзаджанзаде А.Х., Хасанов М.М., Бахтизин Р.Н.* Этюды о моделировании сложных систем нефтедобычи. Нелинейность, неравновесность, неоднородность. – Уфа: Гилем, 1999. – 464 с.
53. *Михайлов Н.Н.* Физико-геологические проблемы доизвлечения остаточной нефти из заводненных пластов//Нефтяное хозяйство. – 1997. – № 11. – С. 14–17.
54. *Насиров Р.Н.* Применение метода ЭПР в поисках месторождений нефти//Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 12. – С. 46–47.
55. *Насиров Р.Н.* Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. – М.: Недра, 1993. – 128 с.
56. *Насиров Р.Н., Вельк О.Д., Солодовников С.П.* Определение содержания ванадия и ванадилпорфиринов в нефтепродуктах методом ЭПР//Химия и технология топлив и масел. – 1991. – № 11. – С. 30–31.
57. *Некрасова Э.Г., Жиленков И.В., Журавец Г.М.* Диэлектрическая проницаемость и времена релаксации системы цеолит NaX – нитробензол//Журнал физической химии. – 1987, Т. LXI, № 1. – С. 202–205.
58. *Непримеров Н.Н., Седых Н.В., Калганов В.И.* О применении диэлектрических измерений для определения некоторых параметров нефтенасыщенных пород. – Баку: Известия вузов, серия нефть и газ. – 1973, № 11. – С. 3–5.
59. *Патент* № 2001121637. Способ изоляции водо- и газопритоков в скважины/В.П. Дыбленко, Ю.В. Ревизский, И.А. Туфанов/Заявлено 01.08.2001.
60. *Патент* 1795678, РФ. Способ определения относительной нефтевытесняющей способности химического реагента и сорбируемости его нефтяным пластом/Ю.В. Ревизский, А. С. Мухутдинова, К.С. Фазлутдинов и др. (РФ).
61. *Патент* 2003079, РФ. Способ определения степени агрегативной устойчивости коллоидных частиц остаточной нефти и связанной воды нефтеносного пласта после воздействия на него нефтевытесняющими реагентами/Ю.В. Ревизский, А. С. Мухутдинова, К.С. Фазлутдинов и др. (РФ).
62. *Патент* 1503385, РФ. Способ разработки нефтяного месторождения/Ю.В. Ревизский, Л.В. Базекина, О.В. Халтурина и др. (РФ).
63. *Патент* 2144440, РФ. Способ возбуждения колебаний потока жидкости и гидродинамический генератор колебаний/В.П. Дыбленко, Е.Ю. Марчуков, В.И. Жданов, Р.Н. Камалов, И.А. Туфанов. Опубл. 20.01.2000, Бюл. № 2/ Открытия. Изобретения – 2000, № 2.
64. *Плюснин А.Н., Бейко О.А.* Межмолекулярные взаимодействия и их проявления в процессах разделения нефтяных систем//В сб. научн. трудов “Состав и свойства гетероатомных соединений нефтей Западной Сибири”. – Томск: Изд-во Томского филиала СО АН СССР, 1987. – С. 4–14.
65. *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. – 172 с.
66. *Пономарев О.А.* Проблема воды как пример исследования на стыке наук//Сб. статей участников конф. Республики Башкортостан “Современные

проблемы естествознания на стыках наук". – Уфа: Изд-во УНЦ РАН, 1998. – Т. 1. – 351 с.

67. *Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин*// Н.М. Шерстнев и др.: Недра, 1988. – 184 с.

68. *Приоритетные методы увеличения нефтеотдачи пластов и роль супер-технологий*. Труды научно-практической конференции, посвященной 50-летию открытия девонской нефти Ромашкинского месторождения. Бугульма, 25–26 ноября 1997 г. – Казань: Новое Знание, 1998. – 360 с.

69. *Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ* / Г.А. Бабалян, Б.И. Леви, А.Б. Тумасян, Э.М. Халимов – М.: Недра, 1983. – 216 с.

70. РД 39-0148311-209-86. Инструкция по промышленному внедрению метода регулирования разработки и повышения нефтеотдачи месторождений путем воздействия на призабойную зону пласта вязкоупругими составами//Куйбышев: Гипровостокнефть, 1986. – 63 с.

71. РД 39-5794688-260-88 Р. Руководство по технологии регулирования проницаемости водопроводящих каналов пласта с применением силикатно-щелочных (осадкообразующих) реагентов//И.Ф. Рахимкулов, Ю.В. Ревизский, Р.Х. Алмаев. – Уфа: ОНТИ НПО "Союзнефтеотдача". – 1988. – 55 с.

72. *Ревизский Ю.В.* Исследование и разработка технологии применения ингибиторов парафина и детергентов. – Дис. канд. техн. наук. – Уфа: 1983 – 187 с.

73. *Ревизский Ю.В., Шайхлисламова А.С., Репин Д.Н., Давиденко Н.В.* Влияние структурирования пластовых флюидов на эффективность извлечения нефти с применением реагентов//Нефтяное хозяйство. – 1999. – № 2. – С. 30–32.

74. *Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С.* Методика тестирования химреагентов для повышения нефтеотдачи пластов физико-химическими методами//Тезисы докладов Международного симпозиума "Нетрадиционные источники углеводородного сырья и проблемы его освоения". Том II. – Санкт-Петербург: ВНИИГРИ, октябрь 12–16, 1992. – 296 с.

75. *Ревизский Ю.В., Шайхлисламова А.С., Васильева Е.Ш.* О лабораторном обосновании реагентов для повышения нефтеотдачи пластов. – М.: 1993. – 60 с. – (Разработка нефтяных месторождений и методы повышения нефтеотдачи: ЭИ/ВНИИОЭНГ; 7).

76. *Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С., Фазлутдинов К.С.* и др. Диэлектрические исследования дисперсных систем: 1. Неионогенные ПАВ и их водные растворы//ВНИИнефтеотдача. – Уфа: 1990. – 15 с. – Деп. во ВНИИОЭНГе, № 1820.

77. *Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С., Фазлутдинов К.С.* и др. Диэлектрические исследования дисперсных систем: 2. Водные растворы неионогенных ПАВ//ВНИИнефтеотдача. – Уфа: 1990. – 15 с. – Деп. во ВНИИОЭНГе, № 1822.

78. *Ревизский Ю.В., Шайхлисламова А.С., Давиденко Н.В., Максutow Р.А.* О фазовых переходах в остаточной нефти и связанной воде//Нефтяное хозяйство. – 2000. – № 7. – С. 47–50.

79. *Ревизский Ю.В., Букин И.И., Будтов В.П.* и др. О локальной по-

движности остаточной нефти и связанной воды//Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 9. – С. 28–30.

80. Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С., Базекина Л.В. и др. Диэлектрические исследования сложных гетерогенных систем: 1. Спектры сухого песчаника/ВНИИнефтеотдача. – Уфа, 1992. – 26 с. – Деп. во ВНИИОЭНГе, № 1972.

81. Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С., Фазлутдинов К.С. и др. Диэлектрические исследования дисперсных систем: Извлекаемые нефти, изовязкозные модели пластовых нефтей/ВНИИнефтеотдача. – Уфа, 1990. – 16 с. – Деп. во ВНИИОЭНГе, № 1823.

82. Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С., Базекина Л.В. и др. Диэлектрические исследования сложных гетерогенных систем: 2. Спектры сухих, насыщенных бензином и изовязкозными моделями пластовых нефтей песчаников/ВНИИнефтеотдача. – Уфа, 1992. – 23 с. – Деп. во ВНИИОЭНГе, № 1973.

83. Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С., Фазлутдинов К.С. и др. Диэлектрические исследования сложных гетерогенных систем: 4. Спектры в диапазоне радиочастот сухих, насыщенных бензином и изовязкозными моделями пластовых нефтей песчаников/ВНИИнефтеотдача. – Уфа, 1992. – 23 с. – Деп. во ВНИИОЭНГе, № 1975.

84. Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С., Васильева Е.Ш. и др. Диэлектрические исследования сложных гетерогенных систем: 3. Спектры песчаников, насыщенных водой и водными растворами неонолов/ВНИИнефтеотдача. – Уфа, 1992. – 12 с. – Деп. в ВНИИОЭНГе, № 1974.

85. Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С., Фазлутдинов К.С. и др. Диэлектрические исследования сложных гетерогенных систем: 5. Спектры в диапазоне радиочастот песчаников, насыщенных водой и водными растворами неонолов/ВНИИнефтеотдача. – Уфа, 1992. – 17 с. – Деп. во ВНИИОЭНГе, № 1976.

86. Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С., Фазлутдинов К.С. и др. Диэлектрические исследования моделей продуктивного пласта после вытеснения из них нефти различными агентами: Часть 1/ВНИИнефтеотдача. – Уфа, 1992. – 20 с. – Деп. во ВНИИОЭНГе, № 1970.

87. Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С., Фазлутдинов К.С. и др. Диэлектрические исследования моделей продуктивного пласта после вытеснения из них нефти различными агентами: Часть 2/ВНИИнефтеотдача. – Уфа, 1992. – 35 с. – Деп. во ВНИИОЭНГе, № 1971.

88. Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С., Фазлутдинов К.С. и др. Диэлектрические исследования моделей продуктивного пласта с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из них нефти различными агентами: Часть 1/ВНИИнефтеотдача. – Уфа, 1992. – 19 с. – Деп. в ВНИИОЭНГе, № 1968.

89. Ревизский Ю.В., Мухутдинова А.С., Фазлутдинов К.С. и др. Диэлектрические исследования моделей продуктивного пласта с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из них нефти различными агентами: Часть 2/ВНИИнефтеотдача. – Уфа, 1992. – 32 с. – Деп. в ВНИИОЭНГе, № 1969.

90. Ревизский Ю.В., Дыбленко В.П. Механизм нефтеотдачи пластов при

применении химических реагентов//Научные труды Второго Международного симпозиума “Наука и технология углеводородных дисперсных систем”. Том 1. – Уфа: Государственное изд-во научн.-техн. литературы “Реактив”, 2000. – 296 с.

91. Симкин Э.М., Лопухов Г.П., Ащепков Ю.С., Хоняев Т.Х. Опытные-промысловые испытания вибросейсмического метода на месторождении Чангыш. Таш //Нефтяное хозяйство. – 1992. – № 3. – С. 41–43. – С. 25.

92. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. и др. Электрические свойства полимеров. – Второе изд., перераб. – Ленинград: Химия, 1977. – 192 с.

93. Сафонов Е.Н., Алмаев Р.Х. Методы извлечения остаточной нефти на месторождениях Башкортостана. – Уфа: РИЦ АНК “Башнефть”, 1997. – 247 с.

94. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти: Смолы и асфальтены. – М.: Наука, 1979. – 269 с.

95. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. – М.: Наука, 1991. – 134 с.

96. Состояние и перспективы применения полимерного воздействия на пласт / И. Швецов, Г. Бакаев, В. Кабо и др.//Нефтяное хозяйство. – 1994. – № 4. – С. 37–41.

97. СТП 38-033-90. Химические реагенты. Метод подбора для повышения нефтеотдачи пластов: Стандарт предприятия//Ю.В. Ревизский, А.С. Мухутдинова, Е.Ш. Васильева. – Уфа: изд. Научно-производственное объединение “Союзнефтеотдача”. – 1990. – 46 с.

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

99. Сычев М.М. Неорганические клен. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1986. – 152 с.

100. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М: Химия, 1990. – 224 с.

101. Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 1. Общие положения/А.И. Русанов, Ф.М. Куни, А.К. Щекин//Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62, № 2. – С. 199–203.

102. Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 2. Прямой и обратный потоки молекулярных агрегатов через активационный барьер мицеллообразования/Ф.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гринин, А.И. Русанов//Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62, № 2. – С. 204–210.

103. Товбина З.М. – В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967. – С. 24–30; In: Reseach in surface forces. N. Y.: Cons. Bur., 1971, Vol. 3. – P. 20–24.

104. Тульбович Б.И. Коллекторские свойства и химия поверхности продуктивных пород. – Пермь: Пермское кн. из-во, 1975. – 150 с.

105. Туфанов И.А., Дыбленко В.П., Ревизский Ю.В., Камалов Р.Н. и др. Ограничение притока воды химическими реагентами с использованием воздействия упругими колебаниями//Тр. Ин-та/ТатНИПИнефть. – 2000.

106. Усманов С.М. Обратные задачи релаксационной спектроскопии//Сборник научных трудов “Обратные задачи химии”. – Бирск: Изд. Бирского ГПИ, 1999. – 172 с.

107. *Усманов С.М.* Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен диэлектрической релаксации. – М.: Наука, 1996. – 144 с.
108. *Ушакова В.С., Жиленков И.В.* Диэлектрические свойства нитробензола на поверхности активного кремнезема. – В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. – М.: Наука, 1974. – С. 167–170.
109. *Фахретдинов Р.Н.* и др. Результаты промысловых испытаний технологии повышения нефтеотдачи с использованием реагентов межфазного действия // Нефтяное хозяйство. – 1993. – № 7. – С. 27–30.
110. *Фахретдинов Р.Н., Нигматуллина Р.Ф.* Новые физико-химические аспекты повышения эффективности химреагентов в нефтедобыче. – Уфа: Гилем, 1996. – 193 с.
111. *Фельдман Ю.Д., Зуев Ю.Ф., Валитов В.М.* Временная спектроскопия диэлектриков. – М.: Приборы и техника эксперимента, 1979, № 3. – С. 5–20.
112. *Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика).* Справочник геофизика / Под ред. Н.Б. Дортман. – Второе изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1984. – 455 с.
113. *Фишер М.* Природа критического состояния. М., Мир, 1968. – 222 с.
114. *Фрѐлих Г.* Теория диэлектриков. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. – 252 с.
115. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
116. *Хавкин А.Я.* О роли дисперсности системы нефть – вода – порода в процессах вытеснения нефти из пористых сред. (Сер. “Академические чтения”, вып. 19) – М.: Нефть и газ, 1998. – 64 с.
117. *Хакимов В.С.* Разработка технологии разрушения стойких водонефтяных эмульсий высокочастотными электромагнитными полями на нефтяных промыслах. Дис. канд. техн. наук. – Уфа, 1984. – 208 с.
118. *Ханаи Т.* Электрические свойства эмульсий // В кн.: Эмульсии. Пер. с англ. под редакцией д-ра техн. наук А.А. Абрамзона. – Ленинград: Химия, 1972. – 448 с.
119. *Химические методы в процессах добычи нефти* // Под ред. акад. Н.М. Эмануэля и проф. Г.Е. Заикова. – М.: Наука, 1987. – 239 с.
120. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. – Л.: Наука, 1986. – 380 с.
121. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1972. – 404 с.
122. *Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д.* Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. – Киев: Наукова думка, 1977. – 231 с.
123. *Чернова Р.К.* и др. Гидратация катионных поверхностно-активных веществ. Журнал физической химии. – Т. LIX, вып. 11. – 1985. – С. 2740–2743.
124. *Чураев Н.В.* Физико-химия процессов массопереноса в пористых средах. – М.: Наука, 1990. – 272 с.
125. *Шахпоронов М.И.* Механизм быстрых процессов в жидкостях: Учебн. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1980. – 352 с.
126. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида

этилена. Пер. с нем./Под ред. Н.Н. Лебедева. Изд. 2-е. – М.: Химия, 1982. – 752 с.

127. Штакельберг Д.И. Термодинамика структурообразования водно-силикатных дисперсных материалов. – Рига: Зинатне, 1984. – 200 с.

128. Щелкачев В.Н. Сравнительный анализ нефтедобычи и разработки нефтяных месторождений по странам мира. – М.: ВНИИОЭНГ, 1996. – 120 с.

129. Эволюция фрактального коллоидного агрегата/С.В. Булычева, А.О. Иванов и др.//Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62, № 1. – С. 18–25.

130. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеоиздат, 1975. – 280 с.

131. Электрические свойства полимеров/Б.И. Сажин, А.М. Лобанов, О.С. Романовская и др. Под ред. Б.И. Сажина – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.

132. Эме Ф. Диэлектрические измерения//Пер. с нем. языка Б.Н. Штиллера под редакцией канд. техн. наук И.И. Заславского. – М.: Химия, 1967. – 223 с.

133. Ali J.K. Development in measurement and interpretation techniques in coreflood tests to determine relative permeabilities//V LACPEC, Brazil, 1997, SPE 39016, 15p.

134. Barre L., Espinat D., Rosenberg E.//Rev. de Inst. Franc. Du Petrole. Mars – April. – V. 52, № 2. – P. 161–174.

135. Clifford J., Oakes J., Tiddy G.J.T. – In: Thin liquid films and boundary layers. N. Y.: L.: Acad. press, 1971, P. 175–186.

136. Cole B.H., Delbos G., Winsor IVP., Bose T.K., and Moreay J.M. Study of Dielectric Properties of Water/Oil and Oil/Water Microemulsions by Time Domain and Resonance Cavity Methods. – J. Phys. Chem. 1985, vol. 89, № 15. 3338–3343.

137. Derjaguin B.V., Churaev N.V., Sobolev V.D., Barer S.S. – J. Colloid and Interface Sci., 1981, vol. 84, № 1, P. 182–190.

138. Epstein, B.R.; Foster, K.R.; Mackay, R.A.J. Colloid Interface Sci. 1983, 95, 218.

139. Foster, K.R.; Epstein, B.R.; Jenin, P.C.; Mackay, R.A.J. Colloid Interface Sci. 1982, 88, 233.

140. Galtsev V.E., Ametov I.M., Grinberg O.Ya. ENDOR study of asphaltene association in oil, Extended abstracts of the XXVIIIth Congress AMPERE “Magnetic resonance and related phenomena”, – 1994. – V. 1. – P. 432–433.

141. Grant E.H., Buchanan T.J., Cook H.F. Dielectric Behavior of Water at Microwave frequencies. – J. of Chem. Phys., 1957, vol 26, № 1. – P. 156–161.

142. Jagla E.A. Core – softened potentials and the anomalous properties of water – arXiv: cond – mat./9905375, 26 May, 1999.

143. Kazuya Imamotsu, Ryusuke Nozaki, Shin Yagihara, and Satoru Mashimo, Evaluation of dielectric relaxation spectrum of phospholipids in solution by time domain reflectometry, J. Chem. Phys., 84(11), 6511–6517, 1986.

144. Mittal K.L., Mukerjee P. “Micellization, Solubilization, and Microemulsion” vol. 1, Plenum Press № Y, 1976, S. 1.

145. Lue L., Blankechtein D – J. Chem Phys. 1995. v. 102, № 13. P. 5427.

146. *Mandelbrot B.B.* The fractal geometry of nature. – N.Y.: Freeman, 1983. – 480 p.
147. *Martini G., Ottaviani M.F., Romanelli M.* – J. Colloid and Interface Sci., 1983, vol. 94, № 1. P. 105–113.
148. *Ming L.* Davidsson J Nordholm S. – J. Chem. Phys., v. 104, № 22, P. 9001.
149. *Pashley R.M., Kitchener J.A.* – J. Colloid and Interface Sci., 1979, vol. 71, № 3. P. 491–503.
150. *Singh R.P., and Rankin D.* Effect of clay on dielectric properties of oil – sand media, J. Geophys. Res., 91, 3877 – 3882, 1986.
151. *Tanaka T.* //Scientific American. – 1981. – V. 244. – № 1. – P. 124–188.

316

6.1. Расшифровка диэлектрических спектров песчаников, насыщенных извлекаемыми нефтями и моделями нефтей.....	118
6.2. Идентификация видов коллоидных частиц по диэлектрическим спектрам песчаников, насыщенных водой, водными растворами неололов и смесью глицерин – вода.....	130
ÉĬ,‡ 7. eöai äuíĬi ö äëëäŦNeÇĬçaa aŦieŦëa ŦauäŦäi-eaöëäëa eëŦaiëëëäëëäa äeŦŦäŦa eëëŦiäiaççëëeäĬëiĬ e äëai eëiçŦçëa a ŦëiŦëiçŦçëa çëŦë- a çŦi iŦçĬëöŦççëëiüü eëëäŦ çŦiŦëçŦçau äa çai çŦi ia eĬäaaöçöaa ĬëŦçĬĬa.....	148
7.1. Песчаники с искусственной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из них нефти водой, реагентами и растворами реагентов.....	149
7.2. Песчаники с естественной водо- и нефтенасыщенностью после вытеснения из них нефти водой и растворами реагентов.....	193
ÉĬ,‡ 8. eŦŦçĬĬ eíçëëaiŦäüçëa çŦi iŦçŦiŦëçüü öŦa eëëëëĬçëëia eŦĬëŦçĬĬ, aŦŦçĬai äāĬŦau i i-eëëŦŦë-ëëç a i ĬäëçŦŦi eŦëŦi eŦëç ç eāĬëiëçëa çŦi ia a çŦiŦëçüü öŦa ĬëŦçĬŦ a äāäŦçŦçaa i äāāäë-aŦiĬçä-öŦëääi eçëäëiç eëiĬiëöçëa çŦi ia a eçüāĬççëa çëŦö	213
8.1. Определение характеристик вытеснения нефти, ФХ-процессов и фазовых переходов	213
8.2. Идентификация изменений физико-механических свойств пластовых флюидов.....	223
ÉĬ,‡ 9. äëëäŦNeÇĬçäŦ äëāĬäüçëa eëŦçäŦçëëia eëiĬiëöçëa çŦi ia a eçüāĬççëa çëŦö aŦieŦëa eëäçëçëë äëçŦĬ.....	229
9.1. Определение характеристик спиновых зондов в свободных жидкостях и пластовых флюидах.....	230
9.2. Оценка влияния поля интенсивных низкочастотных упругих колебаний на локальную подвижность пластовых флюидов.....	239
ÉĬ,‡ 10. eçëäëiçĬ çëŦö a i ĬäŦçëŦëëëŦëç çĬ ĬëĬçāŦŦ eĬāŦŦāĬ “çëŦĬ – i ĬäŦçëŦëëëŦ”, çĬi eŦüöai eü ç eëëĬi a ç eëäëiëiçäa çŦŦçai çëäaiŦŦçaa eĬāaaöçëa eëäëëŦö	259
10.1. Свойства пластовых флюидов	262
10.2. Анализ результатов расчета для смеси воды и нефти в порах	282
ÉĬ,‡ 11. eī ŦāĬ aŦi ĬçaaaĬ çŦi iŦëiŦĬöa eāĬëiëç eëa eëäaŦçŦçaa Ĭëäüöai eíëëëöŦa çëŦçŦi eĬëiçëëëç eŦĬëŦçiëç i i-aŦieŦëç a ai äëäëëäŦāa	290
Заключение.....	297
Список литературы.....	306