

Г. А. ОРЛОВ  
М. Ш. КЕНДИС  
В. Н. ГЛУЩЕНКО

---

# **Применение обратных эмульсий в нефтедобыче**



МОСКВА "НЕДРА" 1991



ББК 33.36  
О 66  
УДК 622.244.442+622.276+541.182.43

Рецензент канд. техн. наук Ю.А. Поддубный

Организации-спонсоры Институт Биоорганической химии и нефтехимии АН УССР, ТатНИПИнефть

Орлов Г.А., Кендис М.Ш., Глущенко В.Н.

О66 Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. -  
М.: Недра, 1991. - 224 с.: ил.  
ISBN 5-247-00968-1

Показана эффективность применения обратных эмульсий для интенсификации добычи нефти в различных горно-геологических условиях, описана технология их получения и регулирования свойств с использованием химических реагентов на стационарных и передвижных установках в промысловых условиях. Приведена рецептура обратных эмульсий для глушения скважин, ограничения водопритоков, вторичного вскрытия продуктивных пластов, направленных эмульсионно-кислотных обработок призабойных зон скважин.

Для инженерно-технических работников, занимающихся добычей нефти, текущим и капитальным ремонтом скважин.

2503010400-242  
043(01)-91 348-91

ББК 33.36

#### ПРОИЗВОДСТВЕННО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ИЗДАНИЕ

Орлов Григорий Алексеевич  
Кендис Моисей Шейликович  
Глущенко Виктор Николаевич

#### ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В НЕФТЕДОБЫЧЕ

Заведующий редакцией Н.Е. Игнатова, редактор издательства Т.В. Агуреева  
Художественный редактор В.В. Шутько  
Технические редакторы Н.А. Зотимова, Н.С. Анашкина, корректоры Г.Г. Большова, Н.В. Балашова, операторы А.В. Глазунова, О.В. Вишневская  
ИБ № 7588

Подписано в печать с репродуцируемого оригинал-макета 13. 11. 91.  
Формат 60×88 1/16. Бумага офсетная № 2. Гарнитура Универс. Печать офсетная. Усл.-печ.л. 13,72. Усл.-кр.отт. 14,09. Уч.-изд.л. 15,16. Тираж 1230 экз. Зак. 3100 /1865-3. Цена 75 коп.  
Набор выполнен на наборно-пишущей машине.

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра",  
125047, Москва, Тверская застава, 3.

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"  
Министерства информации и печати СССР,  
109033, Москва, Волочаевская ул., 40

ISBN 5-247-00968-1

© Г.А. Орлов, М.Ш. Кендис,  
В.Н. Глущенко, 1991

#### ВВЕДЕНИЕ

Поддержание высоких уровней добычи нефти в значительной степени определяется фильтрационной характеристикой призабойной зоны пласта. Опыт разработки нефтяных месторождений свидетельствует о том, что в процессах первичного и вторичного вскрытия продуктивных пластов, глушения и ремонтных работ в скважинах, а также при их эксплуатации постепенно ухудшаются коллекторские свойства ПЗП. Чаще всего это является следствием отрицательного воздействия технологических жидкостей на водной основе, которые наиболее широко используют на данном этапе развития отрасли.

Альтернативными системами в этом плане являются составы на углеводородной основе — известково-битумные растворы (ИБР) и обратные эмульсии. Многокомпонентность и сложность приготовления ИБР ограничивают область их применения лишь первичным вскрытием продуктивных пластов с высокими температурными характеристиками. Обратные же эмульсии позволяют расширить диапазон их практического использования и на многие процессы нефтедобычи.

Успешность использования таких эмульсий обусловлена их способностью к сохранению, восстановлению и повышению естественных коллекторских свойств пласта, широким спектром плотности, структурно-реологических, фильтрационных и других технологических свойств, а также доступностью составляющих компонентов.

При этом в качестве внутренней фазы таких эмульсий можно использовать не только различные по составу воды, но и растворы кислот, полимеров, цемент, а в качестве внешней среды — нефть и нефтепродукты, а также их смеси между собой. Это позволяет получать составы обратных эмульсий с различными функциями по отношению к коллектору ("инертные", растворители органических отложений и карбонатных пород, селективные консистентные и твердые тампонирующие смеси, песконосители, жидкие пакеры и др.).

Расширение применения обратных эмульсий в бурении и нефтепромысловой практике во многом поможет росту качественных и количественных показателей.

Следует указать, что именно использование обратных эмульсий в отечественной практике вскрытия продуктивных пластов и глушения скважин позволило в полной мере оценить негативное влияние технологических жидкостей на водной основе на коллекторские свойства ПЗП. Разработка специальных составов обратных эмульсий способствовала появлению новых технологических процессов в нефтедобыче, а также повышению успешности и эффективности традиционных.



Обратные эмульсии в нефтяной промышленности были впервые использованы в США в 1953 г. при вскрытии продуктивных коллекторов бурением, глушении скважин и гидро-разрыве пластов.

Последующее время характеризовалось бурным развитием исследований как в области расширения номенклатуры химических соединений для получения и регулирования свойств специальных составов обратных эмульсий, так и в плане их практического использования в нефтегазовой промышленности. В 80-х годах в странах Западной Европы удельный объем обратных эмульсий, используемых, например, при бурении скважин, составлял около 10%, а для района Северного моря - 50% от общего объема технологических жидкостей.

Применение обратных эмульсий в нефтяной промышленности нашей страны началось в конце 60-х - начале 70-х годов и постоянно расширяется. Наиболее широко их используют в ПО "Татнефть", "Коминнефть", "Белоруснефть", "Укрнефть", "Пермнефть", "Главтюменнефтегаз" и ряде других.

Значительный вклад в экспериментальные исследования свойств обратных эмульсий, разработку их составов для использования в качестве буровых растворов при вскрытии продуктивных пластов внесли отечественные ученые. Видное место среди них занимают Л.К. Мухин, К.Л. Минхайров, М.И. Липкес, Н.М. Касьянов, В.И. Токунов, И.Б. Хейфец, Р.А. Хабибуллин, Н.И. Рылов, Б.В. Касперский, А.В. Казьмин и др.

Работами И.С. Кривоносова, Н.А. Карташова, Д.Ф. Матвеева, О.Ф. Мартынцова, О.В. Позднеева и ряда других авторов положено начало применению различных составов обратных эмульсий в технологических процессах интенсификации добычи нефти.

## Глава I. ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИИ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

### КЛАССИФИКАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ

Эмульсии представляют собой термодинамические неустойчивые дисперсные системы, образованные двумя (или более) взаимонерастворимыми или слабонерастворимыми друг в друге жидкостями.

При этом жидкость, являющаяся непрерывной в эмульсии, в составе которой диспергирована другая жидкость в виде мелких глобул, называется дисперсионной (внешней) средой, а диспергированная жидкость - дисперсной (внутренней) фазой.

Если дисперсионная среда в эмульсии представлена полярной жидкостью, то такая эмульсия называется прямой или эмульсией I рода - масло в воде (м/в). Если же дисперсионная среда представлена неполярной или малополярной жидкостью, называемой, как правило, маслом, то эмульсия называется обратной или эмульсией II рода - вода в масле (в/м).

Следует отметить, что нередко встречающиеся в литературе термины: "инвертная", "гидрофобная", "водонефтяная" эмульсии являются синонимами обратной эмульсии. В специальных изданиях, относящихся к нефтяной промышленности, наряду с этими терминами употребляются и такие как: инвертно-эмульсионный буровой раствор (ИЭБР), высококонцентрированный инвертно-эмульсионный раствор (ВИЭР), инвертно-эмульсионный раствор (ИЭР), гидрофобно-эмульсионный раствор (ГЭР) и другие, которые также относятся к обратным эмульсиям.

Вместе с тем эти термины неверны, поскольку каждый из них объединяет в одном понятии два: эмульсию и раствор, характеризующиеся принципиально различными коллоидно-химическими состояниями. Раствор является гомогенной (однородной) термодинамически стабильной жидкой системой с растворенными в ней одним или несколькими компонентами до молекулярных размеров. Эмульсии же, как указывалось ранее, гетерогенные (неоднородные) жидкие системы с четким разделением компонентов на две фазы - полярную и неполярную и обладающие значительной свободной энергией.

При дополнительном введении в эмульсию мелкодисперсных твердых наполнителей, полностью не растворяющихся ни в одной из фаз, но сохраняющих ее агрегативную стабильность, образуется эмульсионно-суспензионная система.

Отдельно следует рассматривать множественные эмульсии, представляющие собой эмульсию одного рода, в кото-



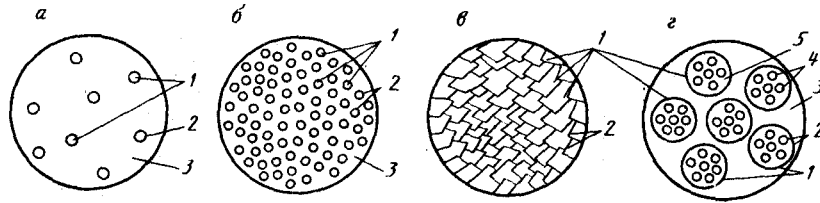


Рис.1. Схема размещения глобул в разбавленной (а), концентрированной (б), высококонцентрированной (в) и множественной (г) обратных эмульсиях: 1 - глобулы водной фазы; 2 - адсорбционно-солюватный слой ПАВ; 3 - углеводородная среда; 4 - глобулы углеводородной фазы; 5 - водная среда

рой диспергирована эмульсия противоположного вида с сохранением ее свойств, т.е. дисперсности. Такая эмульсия может, например, образоваться при постепенном введении в стабильную обратную эмульсию эмульгаторов прямой эмульсии или стабильной прямой эмульсии (рис. 1, г). Примером множественной эмульсии, которую используют в нефтепромысловой практике, служит обратная латексно-нефтяная эмульсия, представляющая собой стабильную дисперсию синтетического латекса (прямая эмульсия) в природной асфальтено-смолистой нефти или углеводородах с растворенными в них эмульгаторами обратных эмульсий. Стабильность и свойства множественных эмульсий определяются теми же факторами, что и обычных.

Размер глобул в эмульсиях, как правило, составляет 1 мкм и более, что позволяет наблюдать их в оптический микроскоп и придает им свойства, отличные от растворов.

Эмульсии, наряду с такими коллоидными системами как пены, туманы, суспензии, являются неравновесными, т.е. термодинамически неустойчивыми системами. Процессы, происходящие в них самопроизвольно, направлены на сокращение поверхности раздела, т.е. на слияние диспергированных частиц между собой, что в конечном итоге может привести к полному расслоению системы на две фазы. Это существенно отличает их от равновесных коллоидных систем: мицеллярных растворов (растворы коллоидных ПАВ), солюбилизированных систем (растворы коллоидных ПАВ + дисперсная фаза) и микроэмульсий (растворы коллоидных ПАВ + дисперсная фаза + спирт). Дисперсность этих систем находится в пределах 0,001 - 0,1 мкм.

Все эмульсии дополнительно подразделяют на три класса в зависимости от объемной доли дисперсной фазы  $C_d$ : разбавленные ( $C_d \leq 0,1$  %), концентрированные ( $C_d \leq 74$  %) и высококонцентрированные или желатинированные ( $C_d > 74$  %). Размещение глобул в таких эмульсиях представлено на рис. 1.

Желатинированные эмульсии (рис. 1, в) отличаются от концентрированных полным соприкосновением поверхности глобул,

стабилизированных адсорбционно-солюватными слоями ПАВ, которые в данном случае приобретают полиэдрическую (ячеистую) форму. Это придает им "твердообразное" состояние, текучесть их снижается, а прочность структуры существенно возрастает.

Следует сказать, что искривление шарообразной поверхности глобул под влиянием адсорбционных слоев некоторых высокомолекулярных ПАВ возможно и у концентрированных эмульсий с объемным содержанием дисперсной фазы существенно  $< 74$  %.

В дальнейшем будем рассматривать только концентрированные эмульсии, как представляющие наибольший практический интерес при их использовании в нефтяной промышленности.

Установление типа образовавшейся эмульсии - это отправная точка для дальнейших исследований. Кроме того, они обладают способностью в определенных условиях изменять свой тип, т.е. прямая эмульсия может превращаться в обратную, и наоборот. К основным признакам стабильной обратной эмульсии относятся: неограниченная растворимость в углеводородах и нерастворимость в воде, способность смачивать гидрофобную поверхность (например, металлы на воздухе), повышение вязкости по мере дополнительного диспергирования в ней водной фазы. Эти свойства обратных эмульсий легко определяют в лабораторных и промысловых условиях без наличия специального оборудования.

#### ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Процесс получения эмульсий заключается в диспергировании (дроблении) одной жидкости в другой с образованием новой поверхности раздела между ними. В табл. 1 представлены данные по изменению  $S_{уд}$  - удельной поверхности 1 см<sup>3</sup> вещества при дроблении его на кубики меньших размеров.

Отсюда следует вывод о существенной роли поверхностных явлений при рассмотрении эмульсий. Основное свойство поверхности любой жидкости, находящейся в соприкосновении с другой фазой, заключается в ее стремлении к сокращению до минималь-

Таблица 1  
Изменение  $S_{уд}$  кубика при дроблении 1 см<sup>3</sup> вещества

Длина грани, см	Число кубиков	Объем, см <sup>3</sup>	Поверхность, см <sup>2</sup>	$S_{уд}$ , см <sup>2</sup>
1	1	1	6	6
$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^1$
$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^4$



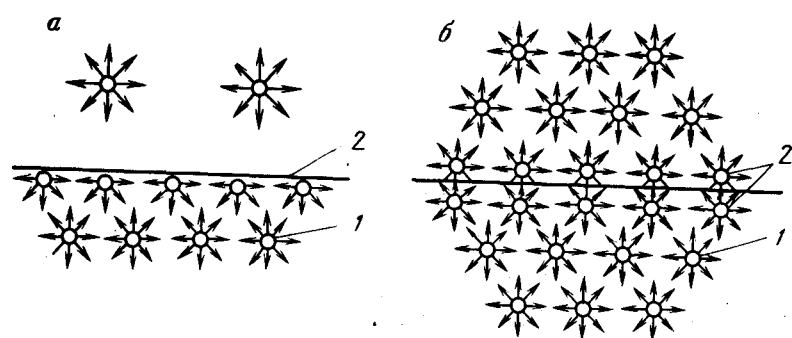


Рис.2. Схема действия молекулярных сил двух веществ на границе раздела фаз:

а - газ - жидкость; б - жидкость - жидкость; 1 - молекулы в объеме жидкости; 2 - поверхностные молекулы ( по Н.К.Адаму)

но возможных размеров. Это стремление имеет в своей основе молекулярную природу.

Каждая молекула в объеме жидкости (рис. 2) окружена со всех сторон другими молекулами и поэтому испытывает всестороннее притяжение (ионного, дисперсионного и иного характера). Молекулы же, расположенные на поверхности жидкости, испытывают со стороны соседних молекул когезионное притяжение, направленное вовнутрь и в стороны, не испытывая при этом уравновешивающего притяжения со стороны пограничных молекул второй фазы. Это приводит к образованию у молекул поверхностного слоя свободной энергии, присущей всему объему конкретной жидкости. С молекулярной точки зрения при диспергировании одной жидкости в другой эта энергия численно равна работе, затрачиваемой на преодоление притяжения, направленного в глубь жидкости, при выводе молекул из объема одной фазы к поверхности их раздела. Причем величина этой работы для каждой пары жидкостей строго определенная.

Свободная поверхностная энергия  $F$  (в Дж) часто в математических расчетах численно приравнивается к искусственному поверхностному (межфазному) натяжению  $\sigma$  (в Н/м), действующему во всех направлениях тангенциально к поверхности  $S$  (в  $m^2$ ):

$$F = \sigma S. \quad (1)$$

Таким образом, с физической точки зрения, поверхностное натяжение жидкости на границе раздела фаз - это мера положительной свободной энергии молекул поверхностного слоя, обусловленной их втягиванием с этой поверхности в объем жидкости, и наоборот. Исчезновение поверхностного натяжения между двумя жидкостями соответствует исчезновению границы раздела между ними и полной их смешиваемости.

Межфазное натяжение между двумя жидкостями всегда меньше, чем наибольшее из их поверхностных натяжений на границе с воздухом, так как молекулы каждой из жидкостей в какой-то мере притягивают молекулы другой, тем самым уменьшая притяжение со стороны второй жидкости ее собственных граничных молекул. Значения его удовлетворительно описываются правилом Антонова, гласящего, что межфазное натяжение двух взаимно нерастворимых жидкостей равно разности поверхностных натяжений их взаимно насыщенных растворов на границе с воздухом.

Для преодоления притяжения, существующего на границе раздела двух жидкостей, требуется затрата определенной работы на их разделение. Эта так называемая работа адгезии  $A_{1-2}$  численно равна сумме поверхностных натяжений обеих жидкостей, взятых порознь, за вычетом межфазного натяжения на их границе раздела (уравнение Дюпре):

$$A_{1-2} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1-2}. \quad (2)$$

Таким образом, чем выше поверхностное натяжение каждой из жидкостей и чем ниже межфазное натяжение между ними, тем большая энергия потребуется для полного разделения этих жидкостей.

При разделении же столба одной жидкости (согласно формуле (1) на две части говорят о работе когезии, которая численно равна  $2\sigma_1$ . Сравнение работ когезии и адгезии дает наглядное представление о соотношении сил притяжения между молекулами одной жидкости и между молекулами разнородных жидкостей. Эти данные содержатся в соответствующих химических справочниках.

Часто на практике приходится иметь дело со смесями двух и более веществ, молекулы которых отличаются по интенсивности полей сил притяжения. В этом случае при стремлении системы к минимуму поверхностной межфазной энергии молекулы с более сильными полями стремятся уйти в глубь жидкости, а молекулы с более слабыми полями остаются у ее поверхности. В результате этого межфазный слой обогащается компонентами, обладающими меньшей свободной энергией своей поверхности. Такое обогащение межфазных слоев одним из компонентов смеси веществ называется адсорбцией.

Повышение концентрации компонента на поверхности называется положительной, а уменьшение - отрицательной адсорбцией.

Силой, вызывающей и поддерживающей градиент концентрации на межфазной поверхности, является сила, притягивающая поверхностные молекулы в объем жидкости. Так, при появлении "свежей" поверхности раздела, состав ее вблизи межфазной границы будет идентичен составу в объеме жидкости. Затем молекулы с поверхности раздела втягиваются внутрь жидкости.



При этом молекулы с более интенсивными силовыми полями испытывают более значительное притяжение и, следовательно, втягиваются быстрее, чем другие, концентрация которых вблизи поверхности, таким образом, повышается. В то же время поверхность сокращается до минимума, допускаемого внешними связями. Ввиду этого при отсутствии каких-либо внешних сил глобулы в эмульсии стремятся иметь форму с минимальной поверхностью, т.е. шарообразную.

Качественно общее правило адсорбции заключается в том, что если межфазное натяжение смеси, например, трех веществ ниже такового двух веществ, приведенных в соприкосновение между собой, то концентрация одного из растворенных компонентов у поверхности раздела выше, чем в объеме.

Количественно адсорбция на границе раздела фаз описывается рядом математических уравнений. Основное из них - уравнение Гиббса, которое связывает межфазное натяжение  $\sigma$ , концентрацию адсорбирующего вещества в растворе  $C$  (в моль/дм<sup>3</sup>) с величиной ее на поверхности раздела  $\Gamma$  (в моль/см<sup>2</sup>):

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (3)$$

Численно адсорбция по Гиббсу равна разнице концентраций адсорбирующегося компонента в поверхностном слое и в остальном объеме, отнесенной к единице поверхности, и определяется межфазным натяжением.

В результате адсорбции вещества, имеющего весьма низкое поверхностное натяжение, может значительно уменьшиться межфазное натяжение системы в целом. В таких случаях адсорбция может быть настолько интенсивной, что поверхностный слой будет состоять исключительно из адсорбировавшихся молекул того компонента, силовые поля которого наиболее слабы.

Снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз и ее насыщение поверхностно-активными компонентами - одно из важнейших условий получения и стабилизации эмульсий.

Например, при растворении в воде органических веществ, содержащих в молекуле более двух атомов углерода на каждую гидрофильную группу, наименьшие поверхностные натяжения раствора на границе с воздухом достигают 25 мН/м, т.е. значений поверхностного натяжения чистых парафинов. В этом случае поверхностный слой состоит практически целиком из углеводородных цепей.

Неорганические соли обычно дают отрицательную адсорбцию, и в их концентрированных растворах поверхностное натяжение повышается на несколько миллиньютонов на метр. По данным, приведенным в монографии А.И. Рабинерсона, поверхностное натяжение насыщенного водного раствора хлористого кальция на границе с воздухом составляет около 100 кН/м, в отличие от такового для дистиллированной воды 72,75 мН/м.

Вещества, снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз за счет положительной адсорбции на ней из объема раствора, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ).

К ПАВ относятся те соединения, в молекуле которых содержатся одновременно полярная группа и неполярный углеводородный радикал, т.е. дифильные. Именно такой характер молекул ПАВ предопределяет все их свойства в растворах или двухфазных системах: поверхностную активность, адсорбцию, ориентацию в составе адсорбционного слоя, стабилизирующее действие этого слоя и ряд других.

Для понимания роли ПАВ в этих процессах вначале кратко рассмотрим поверхностное натяжение чистых жидкостей на границе раздела фаз.

Поверхностное натяжение жидкости является функцией молекулярных сил, геометрии молекулы и числа атомов в ней. Поскольку поверхностное натяжение есть свободная энергия поверхностного слоя, то определяющими его факторами будут: свободная энергия межмолекулярных сил, ориентация молекул в поверхностном слое, присутствие молекул одной фазы во второй, химическое взаимодействие молекул обеих граничащих фаз.

Для жидкостей, у которых силовое поле молекул во всех направлениях одинаково (парафиновые углеводороды), на границе с несмешивающейся фазой (например, водой) межфазное натяжение по П.А. Ребиндеру определяется разностью полярностей фаз, которая является функцией их диэлектрической проницаемости П. А.А. Абрамзон экспериментально показало, что в координатах  $\sigma - \Delta\epsilon$  поверхностное натяжение для систем: жидкость - газ и жидкость - жидкость линейно возрастает по мере увеличения  $\Delta\epsilon$  граничащих фаз.

Для жидкостей, состоящих из асимметричных (полярных) молекул (алифатические кислоты, амины, спирты и другие), несмотря на разницу в длине углеводородного радикала (начиная с цепочки в два-три атома углерода), поверхностное натяжение на границе с воздухом (аполярная фаза) примерно равно таковому для углеводородов. Это свидетельствует о том, что как на границе с воздухом, так и на жидкой границе раздела они ориентированы функциональной группой в полярную фазу, а углеводородным радикалом - в неполярную. При этом экспериментально доказано, что в полярную фазу, наряду с функциональной группой, втянуты два-три атома углерода (рис. 3).

С увеличением взаиморастворимости граничащих фаз поверхностное натяжение между ними снижается. Этот факт объясняется исследователями непрерывным обменом между молекулами фаз через межфазную поверхность. При этом во время отрыва от поверхности молекулы оставляют вакансии, которые на какое-то время будут незаполненными. Это приводит к снижению



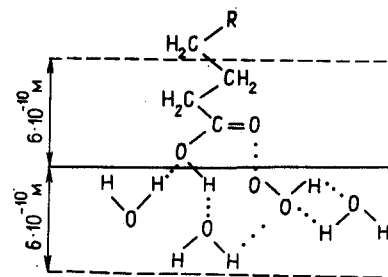


Рис.3. Модель поверхностного слоя на границе раздела жирная кислота - вода

энергии, так как она численно равна свободной энергии поверхности, т.е. в данном случае - числу внешних молекул на единицу поверхности межфазного слоя. Для границы раздела: углеводород - вода из-за низкой смешиваемости этих компонентов данный фактор играет незначительную роль.

В этом случае большую роль играет химическое взаимодействие между молекулами граничащих фаз. Межфазное натяжение снижается по мере усиления этого взаимодействия ввиду более прочного удержания молекул углеводов в составе поверхностного слоя на границе с водой. Например, на границе: парафиновые углеводороды - вода межфазное натяжение примерно 50 мН/м, а ароматический углеводород (бензол) - вода - 35 мН/м, что объясняется большой энергией взаимодействия молекул бензола с водой и нейтрализацией части свободной энергии поверхностных молекул воды.

К снижению поверхностного натяжения приводит, как правило, и увеличение температуры в системе. Это объясняется повышением взаиморастворимости фаз и увеличением межмолекулярного расстояния в результате теплового движения молекул. Так, температурный коэффициент межфазного натяжения органических жидкостей на границе с водой составляет 0,03 мН/(м·К).

Существенное изменение в поверхностное натяжение жидкостей вносят растворенные в них ПАВ. При этом следует учитывать, что ввиду временного характера адсорбции ПАВ на межфазную поверхность снижение поверхностного натяжения в системе с их присутствием является динамичным процессом. По мере насыщения адсорбционного слоя молекулами ПАВ в результате их диффузии из раствора и соответствующей ориентации на границе раздела фаз процесс снижения поверхностного натяжения прекращается, а его величина достигает минимальных для данной системы значений.

Мнение, что снижение межфазного натяжения на жидкой границе раздела фаз при адсорбции ПАВ происходит только благодаря замене полярной поверхности менее полярными молекулами ПАВ с дифильной структурой, правомочно лишь с наглядной

точки зрения. На самом деле механизм этого процесса более сложен.

Известно, что различные ПАВ обладают широким спектром поверхностной активности благодаря наличию в их составе различных по строению и числу функциональных групп и гидрофобных радикалов, а также видов поверхности раздела, на которой они концентрируются из растворов.

Остановимся кратко на ряде этих факторов. Так, адсорбция ПАВ из водных или углеводородных растворов на твердой поверхности определяется, в основном, силой притяжения (вплоть до химического взаимодействия) их полярных групп к этой поверхности при незначительном вкладе в данное взаимодействие углеводородных радикалов. Следовательно, при рассмотрении таких межфазных границ основное внимание следует уделять анализу вида полярных групп ПАВ, их числу и химической структуре твердой поверхности.

На границе же раздела: вода - воздух и вода - углеводород адсорбция водорастворимых ПАВ - это результат выталкивания их углеводородных цепей из воды вследствие более интенсивного притяжения молекул воды друг к другу, чем к молекулам ПАВ. В этом случае развитость (длина) углеводородного радикала и его химическое строение для проявления ПАВ максимальной поверхностной активности и стабилизирующего действия в составе пен и прямых эмульсий будет определяющей.

Мерой межфазной активности ПАВ служит соотношение  $\Delta\sigma/\Delta C$  из уравнения Гиббса, т.е. величина снижения межфазного натяжения на единицу их увеличивающейся концентрации в растворе.

Для прогнозирования межфазной активности водорастворимых ПАВ удобно пользоваться правилом Дюкло - Траубе, согласно которому с увеличением числа углеродных атомов в гидрофобном радикале гомологических рядов таких ПАВ данная характеристика возрастает в 3,2 раза на каждую  $-\text{CH}_2-$ группу. Это вытекает из выигрыша энергии от перевода каждой метиленовой группы молекул ПАВ из объема на межфазную границу. Однако свойствами типичных ПАВ будут обладать лишь гомологи, начиная с определенной длины цепи в молекуле. Например, в гомологическом ряду щелочных солей насыщенных карбоновых кислот типичными ПАВ будут гомологи с числом углеводородных атомов в молекуле 11 и более. При достижении определенной длины радикала ПАВ (в зависимости от вида полярной группы она находится в пределах  $\text{C}_{14-18}$ ) их межфазная активность стабилизируется, а затем постепенно снижается.

Поверхностная же активность маслорастворимых ПАВ на границе с водной фазой определяется работой адсорбции их полярных групп к воде, т.е. энергией гидратации этих групп при выходе из углеводородного раствора к воде. При этом адсорбционная способность таких ПАВ в неводных средах в существен-



ной степени зависит от характера и энергии молекулярного взаимодействия полярной и неполярных частей ПАВ с молекулами растворителя.

Увеличение длины радикала маслорастворимых ПАВ, в отличие от водорастворимых, приводит к некоторому снижению их поверхностной активности (обращение правила Дюкло - Траубе). Данное явление связано с увеличением их растворимости в углеводородной среде.

Следует отметить также, что ПАВ, обладающие способностью растворяться в обеих фазах, снижают межфазное натяжение всегда в большей степени, чем растворяющиеся преимущественно в одной из фаз.

Таким образом, межфазная активность ПАВ и степень снижения или межфазного натяжения повышается пропорционально увеличению числа степеней свободы их молекул на границе раздела фаз.

Этим объясняется факт резкого снижения межфазного натяжения на границе: углеводород - вода до десятых и сотых долей миллиньютонов на метр при образовании мыл методом "in situ" (на межфазной поверхности). При этом в углеводороде растворяется высокомолекулярная карбоновая кислота, а в воде - щелочной агент. При соприкосновении их непосредственно на границе раздела образуется мыло, возникает интенсивное движение молекул кислоты из углеводородной в водную фазу, а из водной образовавшиеся молекулы мыла движутся к границе раздела и закрепляются на ней. Такое интенсивное обновление поверхности, с возникновением множества пространственных вакансий, способствует снижению межфазного натяжения до очень низких значений. Наряду с образованием более полярных, по сравнению с кислотами, мыл, это может резко облегчить процесс получения эмульсий.

Исходя из позиций ослабления растворимости водорастворимых ПАВ в водной фазе представляется логичным и доказательным объяснение ранее изложенному факту снижения их межфазной активности по мере увеличения длины гидрофобного радикала выше оптимальной.

Вместе с тем, межфазная активность маслорастворимых ПАВ, а также их стабилизирующие свойства в составе обратных эмульсий перечисленными факторами полностью не определяют-ся и имеют более сложную взаимозависимость.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТАБИЛЬНОСТИ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ И ИХ ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

### Физико-химические условия получения обратных эмульсий

Из формулы (1) следует, что по мере снижения поверхностного натяжения на жидкой границе раздела фаз эмульсии будут переходить в более устойчивое состояние. Однако адсорбция, закрепление ПАВ на межфазной поверхности и снижение межфазного натяжения не единственные условия стабилизации концентрированных эмульсий.

В процессе эмульгирования дисперсной фазы в дисперсионной среде одновременно протекают два диаметрально противоположных процесса: диспергирование и коалесценция (слияние капель между собой). Согласно воззрениям П.А. Ребиндера процесс диспергирования внутренней фазы при получении эмульсий заключается в деформации больших сферических капель при значительных скоростях турбулентного режима течения в цилиндрики. При критических размерах цилиндрика он самопроизвольно распадается на большую и малую капли, что термодинамически выгодно, так как свободная энергия его больше, чем сумма свободных энергий большой и малой капли (поверхность цилиндра больше суммы поверхности капель). Этот процесс повторяется до тех пор, пока большая капля станет равной малой. В определенный момент времени наступает равновесный процесс слияния и дробления капель. Именно такому условию и соответствует состояние эмульсии.

Если баланс сдвинут в сторону диспергирования, то образуется более или менее устойчивая эмульсия. Капли могут образовываться и без введения в систему ПАВ. Однако даже при этом будет преобладать какой-то один тип эмульсии. Так, Банкрофт еще в начале века объяснял получение прямой или обратной эмульсии с позиций поверхностного натяжения их фаз. Например, если поверхностное натяжение воды будет меньше, чем у масла, то образуется прямая эмульсия (рис. 4,а), и наоборот (4,б). Поскольку поверхностное натяжение чистой воды всегда больше поверхностного натяжения углеводов, то при их смешивании будет преобладать эмульгирование ее в составе углеводов, т.е. обратная эмульсия.

Процесс же стабилизации образующихся глобул дисперсной фазы и получение определенного типа эмульсии связан с видом (водо- или маслорастворимые), химическим строением и концентрацией ПАВ, а также с рядом других физико-химических параметров, которые играют подчиненную роль: избирательным смачиванием стенок сосуда одной из фаз эмульсии (для эмульсии в/м предпочтительно наличие гидрофобной поверхности); плотностью и вязкостью, соотношением объемов фаз и др.

Из анализа процесса образования эмульсии следует, что чем



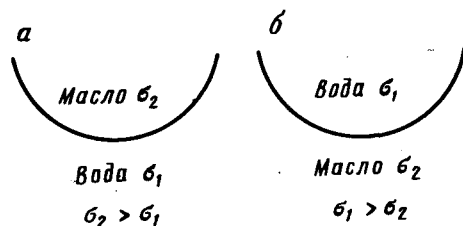


Рис.4. Схема образования эмульсий (согласно Банкрофту)

большая энергия прикладывается к системе во время ее эмульгирования, тем более качественная эмульсия образуется. Однако Л.Я. Кремневым было теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что при эмульгировании диаметр глобул дисперсной фазы преимущественно (более 90 %) составляет 1 мкм ввиду соразмерности их диспергирования и коалесценции со временем закрепления молекул ПАВ на глобулах дисперсной фазы таких размеров. Поэтому, очевидно, что время диспергирования сверх оптимального не улучшает качество эмульсий (рис. 5).

Удельная поверхность дисперсной фазы  $S_{уд}$  в эмульсии по И.С. Павлушенко возрастает при увеличении разности плотностей фаз ввиду ускорения движения капель в силовом потоке со последующей их деформацией и распадом на более мелкие. Им же экспериментально установлено, что  $S_{уд}$  прямо пропорциональна числу оборотов механической мешалки (т.е. прикладываемой энергии) и увеличивается при возрастании плотности и вязкости дисперсионной среды, концентрации дисперсной фазы. В то же время рост вязкости дисперсной фазы снижает эффективность эмульгирования, что следует из факта увеличения когезии ее молекул между собой и увеличения энергозатрат на диспергирование капель высоковязкой фазы эмульсии.

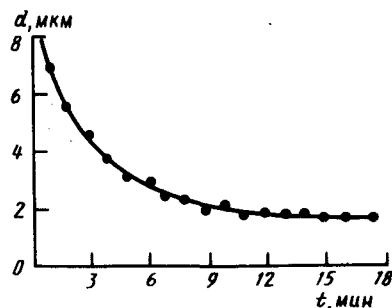


Рис.5. Зависимость размера глобул эмульсии от времени ее диспергирования (по Ф.Шерману)

В целях облегчения процесса образования обратной эмульсии необходимо добиваться постепенного ввода водной фазы в углеводородную среду с предварительно растворенным в ней эмульгатором. При возможности химического образования эмульгатора в составе адсорбционного слоя (метод "in situ") следует отдавать предпочтение этому методу.

Увеличение температуры при эмульгировании, с одной стороны, способствует снижению межфазного натяжения, вязкости фаз, но, с другой, ускоряет процесс последующего слияния капель между собой из-за разрушения защитного слоя эмульгатора. По данным В.Г. Беньковского и исследованиям авторов, для приготовления обратных эмульсий, например, с использованием в качестве дисперсионной среды нефти, наиболее приемлема температура  $\sim 20^\circ \text{C}$ .

#### Коллоидно-химические критерии выбора ПАВ для стабилизации обратных эмульсий

Несмотря на обилие ПАВ, исследователю подчас тяжело выбрать из них такое соединение или их композицию, которое было бы эффективным стабилизатором конкретной эмульсии, а его действие в составе эмульсии поддавалось бы научной интерпретации, если при этом не руководствоваться рядом эмпирически установленных фактов.

Так, для характеристики ПАВ, выбранного в качестве эмульгатора, существенную роль играет, наряду с адсорбцией и межфазным натяжением, прочность удержания ПАВ в составе слоя. Очевидно, что она зависит от вида ПАВ, состава фаз и температуры. В этом случае пользуются значениями свободной энергии взаимодействия молекул ПАВ или ее отдельных функциональных групп с окружающей средой, т.е. энергией, необходимой для разрыва всех межмолекулярных связей и удаления молекулы ПАВ из состава слоя в объем раствора. Физический смысл этой величины заключается в том, что чем выше интенсивность взаимодействия ПАВ с дисперсионной средой, тем ниже величина его адсорбции на межфазной поверхности и тем менее стабильная эмульсия образуется, и наоборот.

По данным [1] следует, что для ПАВ, выбранного в качестве эмульгатора обратных эмульсий, предпочтительно наличие в его составе таких функциональных групп как:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}$  и прямоцепочного гидрофобного радикала.

В этом случае свободная энергия взаимодействия молекул ПАВ с органической средой будет минимальна, а с водной — максимальна, что обеспечит оптимальные значения адсорбции ПАВ, межфазной активности и его удержания в составе адсорбционного слоя.

В. Гриффином в 50-х годах введен полуэмпирический метод подбора одного или смеси нескольких эмульгаторов для стаби-



Таблица 2  
Влияние ГЛБ на характер диспергируемости ПАВ в воде

Область ГЛБ	Способность диспергироваться в воде	Соответствующее применение
1-4	Отсутствует	-
3-6	Плохая	Эмульгатор в/м
6-8	Молокоподобная дисперсия при встряхивании	Смачивающий реагент
8-10	Устойчивая молокоподобная дисперсия	Эмульгатор м/в
10-13	Почти прозрачная дисперсия	То же
>13	Прозрачный раствор	Эмульгатор м/в, солюбилизирующий реагент

лизации определенного типа эмульсий, так называемый метод гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Он заключается в том, что молекула любого ПАВ состоит как из гидрофильных, так и гидрофобных групп, относительное содержание которых и их вид влияют на характер эмульгирования. С помощью системы ГЛБ, как правило, можно определить только тип образующейся эмульсии, но не эффективность эмульгирования и стабилизации эмульсий. Однако при получении новых ПАВ или подборе их смесей, например, по растворимости в воде можно быстро определить область применения таких соединений (табл. 2).

Большинство авторов выбирают ПАВ в качестве стабилизаторов эмульсий с учетом агрегатного состояния адсорбционного слоя формируемого ими на межфазной поверхности.

А. Кинг, подтверждая выводы П.А. Ребиндера, указывал, что прочность и компактность адсорбционного слоя являются количественными условиями стабильности эмульсий. Остальные факторы влияют на стабильность эмульсий лишь в той мере, в какой они изменяют прочность этого слоя.

Н.К. Адам делит в своей классификации адсорбционные слои на три типа.

1. Газообразные или парообразные – молекулы не связаны между собой силами когезии и движутся независимо друг от друга.

2. Конденсированные – молекулы плотно упакованы и ориентированы вертикально по отношению к поверхности раздела. Для алифатических спиртов, кислот, аминов минимальное число атомов углерода в цепи, необходимое для конденсации пленки, равно 11 – 14.

3. Жидко-растянутые – занимают промежуточное положение между конденсированными и газообразными. В этом случае

радикалы ПАВ имеют некоторый угол наклона к поверхности, за счет чего силы когезии между ними ослаблены.

Состояние адсорбционного слоя характеризует углеводородный радикал ПАВ. Его увеличение приводит к упрочнению слоя вплоть до конденсированного состояния. По агрегатному состоянию ПАВ (жидкое или твердое) можно прогнозировать степень конденсации адсорбционного слоя на границе раздела фаз.

Постепенное увеличение температуры в системе вызывает переход пленок из конденсированного через жидко-растянутое к газообразному состоянию.

Таким образом, силы когезии углеводородных радикалов ароматического строения, через насыщенные с прямой цепью к парафиновым, несут большую ответственность за прочность слоя, чем силы адгезии полярных групп к воде. Они также возрастают при увеличении длины радикала за счет суммирования дисперсионных взаимодействий между ними. Например, энергетический барьер коалесценции в обратных эмульсиях по П. Бехеру возрастает на 2000 Дж/моль при увеличении длины радикала эмульгатора на одну  $-CH_2-$ группу.

По представлениям А. Ленгмюра и В. Гаркинса и более поздним экспериментальным данным ряда авторов наименьшая площадь, которая приходится на молекулу ПАВ, находящуюся в адсорбционном слое, соответствует площади, занимаемой полярной группой молекулы, т.е. имеет строго ориентированную структуру, приближающуюся в конденсированном слое к вертикальной.

Вследствие этого, чем меньшую площадь занимает полярная группа ПАВ, тем более конденсированный слой образуется при одинаковой длине радикала.

Согласно Н.К. Адаму, площадь (в  $nm^2$ ), занимаемая молекулой; жирных кислот, их амидов и эфиров в составе конденсированных пленок – 0,205, спиртов – 0,216, эфиров насыщенных кислот – 0,22, ПАВ с фенольными и бензольными остатками – 0,24.

Установление закономерностей в проявлении маслорастворимыми ПАВ межфазной активности на границе с водной фазой также служит одной из отправных точек при выборе эффективных эмульгаторов обратных эмульсий.

Снижение межфазного натяжения эмульгаторами предпочтительно рассматривать во взаимосвязи с химическим строением и ориентацией их молекул в составе формируемого адсорбционного слоя и его прочностью.

При этом следует учитывать, что высокие значения межфазного натяжения ПАВ не всегда будут препятствием для использования их в качестве стабилизаторов эмульсий. Процесс получения эмульсий, условно представляемый как заполнение образующихся границ раздела фаз молекулами ПАВ в результате их



адсорбции на ней, естественно, облегчается при низких значениях межфазного натяжения. Однако на практике низкая межфазная активность используемых в качестве стабилизаторов эмульсий ПАВ может быть устранена повышенной динамикой перемешивания фаз и более продолжительным временем их получения.

Тем не менее, изучение межфазного натяжения ПАВ на жидкой границе раздела фаз существенно облегчает понимание механизма их действия в составе эмульсий, позволяет прогнозировать область применения и концентрационные пределы использования.

Ранее говорилось о том, что межфазная активность масло-растворимых ПАВ зависит, в основном, от работы адсорбции их полярных групп к воде. Вместе с тем, абстрагируясь от химического состава углеводородной среды, она зависит от длины, вида и структуры гидрофобного радикала, стерического положения и числа функциональных групп в молекуле ПАВ.

Так, снижение энергии взаимодействия равных по числу углеродных атомов и содержащих аналогичные функциональные группы молекул ПАВ с углеводородной средой при переходе от линейных парафиновых радикалов (рис. 6,а) к циклическим (рис. 6,б) повышает межфазную активность их эквимольных растворов на границе с водной фазой в результате усиления адсорбции на ней. При этом, согласно П.А.Демченко, введение бензольного кольца в линейную углеводородную цепь ПАВ эквивалентно приращению ее неразветвленной длины примерно на 3,5 метиленовые группы. Подобная картина наблюдается и при перемещении полярных групп от конца к середине углеводородных радикалов в молекуле ПАВ (рис. 6,в). Такое изменение в строе-

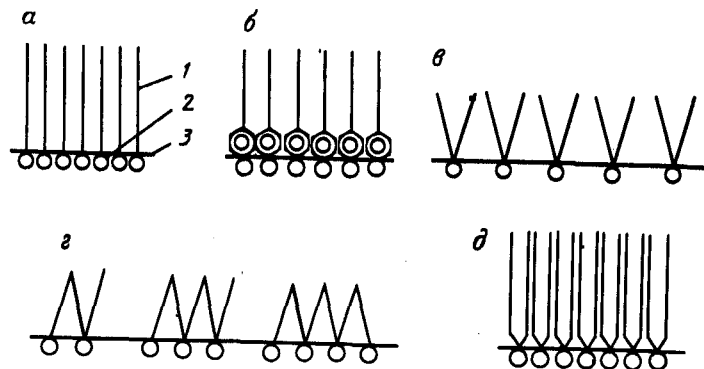


Рис. 6. Схема расположения различных по строению молекул ПАВ на межфазной поверхности:

1 - углеводородный радикал ПАВ; 2 - полярная группа; 3 - межфазная поверхность

нии молекулы ПАВ равнозначно уменьшению длины его линейной цепи примерно на две метиленовые группы. Введение в гидрофобный радикал ПАВ с концевой полярной группой дополнительных функциональных групп или гетероатомов: кислорода, азота, серы и других (рис. 6,г) также повышает их межфазную активность, изгибая молекулы ПАВ в адсорбционном слое под углом к поверхности раздела фаз.

Однако снижение эффективной длины радикала в рассмотренных случаях химического изменения строения молекул ПАВ с одновременным увеличением их площади в составе адсорбционных слоев отрицательно сказывается на прочности последних. К этому следует добавить, что ароматическое кольцо в молекуле ПАВ обладает некоторыми полярными свойствами и способностью при наличии в составе ядра или вблизи него ярко выраженных функциональных групп вытягиваться в водную фазу. Это также увеличивает разреженность адсорбционного слоя.

ПАВ же, имеющие в своем составе два линейных парафиновых радикала (рис. 6,д), равных по длине радикалу одноцепочных ПАВ (рис. 6,а), снижает свою межфазную активность в аналогичных условиях. Но, межфазный слой, сформированный ими, отличается более высокой степенью конденсации. Естественно, что обратные эмульсии, стабилизированные такими ПАВ, приобретают повышенную устойчивость.

Следовательно, с повышением адгезии полярных групп масло-растворимых ПАВ в воде возрастает степень их адсорбции на межфазной поверхности, в результате чего межфазное натяжение углеводородных растворов таких ПАВ на границе с водой снижается. Это также приводит к одновременному повышению стабильности обратных эмульсий до определенного соотношения гидрофильных и гидрофобных свойств ПАВ. При достижении оптимума такого соотношения межфазное натяжение в системе снижается до минимальных значений за счет течения рассмотренного ранее процесса одновременного растворения ПАВ в углеводородной и водной фазах.

Но, очевидно, что такое поведение ПАВ на межфазной границе не будет одновременно оптимальным для стабилизации обратных эмульсий. Процесс их получения существенно облегчится при минимальных значениях межфазного натяжения, но недостаточная длина радикала или значительный размер полярной группы ПАВ с оптимальным ГЛБ не обеспечит при этом образования конденсированного адсорбционного слоя, а повышение температуры в системе будет способствовать преимущественному переходу ПАВ из межфазной границы в водную фазу и разжижению слоя.

Максимальное снижение межфазного натяжения предполагает наиболее полное насыщение адсорбционного слоя молекулами ПАВ. Для случая же стабилизации обратных эмульсий кроме это-



го требуется еще и максимальная степень его конденсации за счет минимально возможной площади полярной группы и дисперсионного взаимодействия гидрофобных радикалов между собой.

Таким образом, очень низкое межфазное натяжение на границе раздела: углеводородный раствор ПАВ - дистиллированная вода - это симптом последующей нестабильности обратной эмульсии, полученной на основе этого ПАВ.

При формировании адсорбционного слоя на жидкой границе раздела фаз в его состав входят молекулы дисперсионной среды и дисперсной фазы, т.е. образуются адсорбционно-сольватные слои. При этом, чем больше сродство молекул составляющих фаз к молекулам эмульгатора, тем менее конденсированный слой образуется и эмульсии будут менее стабильными.

Исследованиями П.А. Демченко показано, что взаимодействие, например, мыл жирных кислот с углеводородами происходит в эквимольном соотношении. Из этих данных можно сделать вывод, что при увеличении молекулярной массы ПАВ все меньшее число молекул углеводородной среды будет сольватироваться адсорбционным слоем, и он будет обладать повышенными структурными и стабилизирующими свойствами на жидкой границе раздела фаз. С другой стороны, чем больше молекулярная масса углеводорода, тем длиннее его радикал, который входит в состав адсорбционно-сольватного слоя. Благодаря этому глобулы дисперсной фазы эмульсии находятся на большем расстоянии друг от друга, что придает обратной эмульсии повышенную устойчивость к коагуляции и коалесценции.

Например, по толщине бимолекулярной пленки, моделирующей два таких слоя, приведенных в соприкосновение, можно прогнозировать стабилизирующую способность ПАВ в составе эмульсий в/м с учетом влияния углеводородной среды, что хорошо иллюстрируется данными табл. 3, взятой из монографии П.М. Круглякова и Ю.Г. Ровина.

Из анализа этих данных следует, что при усилении адгезии углеводорода к воде (и, естественно, к молекуле ПАВ) толщина адсорбционных пленок уменьшается, т.е. углеводородные радикалы начинают изгибаться под углом к поверхности раздела. Это снижает устойчивость эмульсий, стабилизированных ПАВ. В данном ряду растворителем является вода.

Одновременно при усилении адгезии молекул углеводорода к молекулам ПАВ, находящимся на границе раздела жидких фаз, слой разжижается ввиду увеличения площади, приходящейся на молекулу ПАВ, в составе этого слоя. Так, площадь (в  $\text{нм}^2$ ), занимаемая молекулой ангидроксилита олеиновой кислоты на границе раздела:  $n$ -декан - вода составляет 0,41, бензол - вода - 0,52 и хлороформ - вода - 0,71.

Таким образом, площадь молекулы ПАВ в составе адсорбционно-сольватного слоя на жидкой границе фаз определяется

Таблица 3

Влияние природы растворителя на толщину черной углеводородной пленки, образованной эфиром ангидроксилита и стеариновой кислоты

Углеводород	Толщина пленки, нм	Адгезия углеводорода к воде, мДж/м <sup>2</sup>
Декан	4,8	45,44
Циклогексан	4	53,43
Ксилол	3,8	63,48
Толуол	3,4	65,18
Бензол	2,5	67,52

Примечание. Ориентация молекул ПАВ для декана вертикальная, для остальных углеводородов - наклонная.

не только размером полярной группы, но и ориентацией гидрофобных радикалов.

Многими авторами экспериментально установлено, что концентрация эмульгатора, превышая определенное значение, не улучшает качество эмульсии, так как при насыщении адсорбционных слоев эмульгатором избыток его находится в растворенном виде в дисперсионной среде и не участвует в процессе эмульгирования. На практике требуемую концентрацию подбирают, как правило, опытным путем из условий применения эмульсии.

В монографиях В. Клейтона, А.И. Рабинерсона и других авторов содержится важное замечание о том, что молекулы ПАВ упаковываются в адсорбционном слое всегда более плотно, чем ионы, ввиду наличия полярных сил отталкивания между гидрофильными группами последних и разжижения слоя. Эти данные свидетельствуют в пользу выбора неионных эмульгаторов для получения стабильных обратных эмульсий.

Важный экспериментальный вывод, полученный многими авторами при исследовании свойств обратных эмульсий заключается в том, что индивидуальные ПАВ, как правило, являются менее эффективными стабилизаторами, чем их смеси с ПАВ других классов. Это происходит, по мнению Дж. Шульмана и Е.Кокбейна, в результате более плотной упаковки эмульгаторов в составе слоя за счет дипольного взаимодействия разноименно заряженных полярных групп ПАВ между собой и дополнительного структурирования слоя. При этом наблюдается и более эффективное снижение межфазного натяжения, чем с каждым ПАВ в отдельности.

Кинетическая и агрегативная устойчивость обратных эмульсий

Проблема агрегативной устойчивости является центральной в учении об эмульсиях. Однако до сих пор нет единой теории о



природе стабилизации и роли различных факторов в этом процессе. При этом всеми авторами разделяется убеждение, что стабильность эмульсии необходимо разграничивать на их устойчивость к седиментации глобул дисперсной фазы (кинетическую коагуляции (агрегативную) и коалесценции. Следует лишь учитывать, что только процесс коалесценции приводит к необратимому разрушению системы в целом.

Работами П.А. Ребиндера и его сотрудников еще в 20-х годах была развита теория структурно-механического барьера в стабилизации эмульсий, которая в настоящее время является наиболее признанной. Она основывается на механической связи дисперсионной среды и дисперсной фазы молекулами эмульгатора с возникновением структурно-механического слоя на межфазной поверхности. Благодаря таким свойствам слоя механически предотвращается соприкосновение частиц и их слияние между собой.

П.А. Ребиндер различал три фактора в стабилизирующем действии адсорбционных слоев.

1. Кинетическое действие, сводящееся к замедлению утончения пленки среды, т.е. появлению эффективной вязкости или мгновенной упругости в пленке при сближении капель.

2. Повышенные структурно-механические свойства адсорбционно-сольватных слоев – их повышенная структурная вязкость, упругость и механическая прочность.

3. Стабилизация, вызванная равновесной или термодинамической упругостью жидких прослоек (расклинивающее давление).

Первый фактор, по расчетам и выводам П.А. Ребиндера, сравнительно слабый и имеет значение лишь для малоустойчивых дисперсных систем, например, пен.

Второй фактор носит универсальный характер и служит основным при стабилизации концентрированных эмульсий.

Например, при использовании гелеобразующих ПАВ (мыла жирных кислот, высокоокисленный битум, поверхностно-активные полимеры) для получения обратных эмульсий их низкие поверхностные активности на жидкой границе раздела фаз компенсируются высокими структурно-реологическими свойствами адсорбционных слоев, стабилизирующих глобулы водной фазы.

Третий фактор служит промежуточным. Он был установлен и теоретически обоснован Б.В. Дерягиным.

По Б.В. Дерягину, при сближении частиц на расстояние меньше, чем удвоенная толщина адсорбционного слоя, перекрываются адсорбционные слои, и концентрация ПАВ в области перекрытия увеличивается по сравнению с ее значениями в адсорбционном слое. При этом возникают силы осмотического давления. Они обуславливают приток жидкости из объема дисперсионной среды в область перекрытия с появлением расклинивающего давления.

Скорость седиментации в низкоконтентрированных эмульсиях описывается уравнением Стокса

$$v = \frac{2gr^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta_c}, \quad (4)$$

где  $r$  – радиус частиц дисперсной фазы;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности фаз;  $\eta_c$  – вязкость среды.

Анализируя данное уравнение, можно прийти к выводу, что при уменьшении размера частиц дисперсной фазы, возрастании вязкости дисперсионной среды и уменьшении разности плотностей фаз, стабильность эмульсий против седиментации будет увеличиваться.

Следует отметить, что при появлении коагуляционной или объемной структуры в эмульсии процесс седиментации уже строго не будет подчиняться данному уравнению и существенно замедлится.

Процесс коагуляции в эмульсиях описывается теорией ДЛВО (Дерягин – Ландау – Вервей – Овербек). Сущность ее сводится к тому, что при наличии гидрофильных участков на глобулах дисперсной фазы и сближении частиц на расстояние действия дисперсных сил, они агрегируют в конгломераты частиц прогрессивно возрастающего размера. Процесс этот происходит при снижении свободной энергии и идет самопроизвольно. Наличие структурно-механического барьера вокруг глобул дисперсной фазы не предохраняет их от сцепления наружными слоями, хотя зависит от вязкости внешней среды. Скорость коагуляции в концентрированной системе может быть оценена по кинетике нарастания ее структурно-механических свойств, если скорость коалесценции глобул мала по сравнению со скоростью их коагуляции.

Для повышения устойчивости эмульсий к коагуляции необходимо, чтобы силы отталкивания, обусловленные взаимным перекрытием адсорбционно-сольватных слоев вокруг глобул дисперсной фазы, превышали на определенном расстоянии дисперсионные силы притяжения между ними. Устойчивость эмульсий к коагуляции повышается по мере заполнения межфазного адсорбционного слоя молекулами эмульгатора.

Скорость же коалесценции в эмульсиях, как показывают экспериментальные данные, не определяется насыщенностью адсорбционных слоев, а является функцией структурно-механических свойств этого слоя. Ввиду этого естественной характеристикой стабильности эмульсии должна быть скорость коалесценции  $K$ , которая может быть вычислена из уравнения [1],

$$K = \frac{x}{t n_0 (n_0 - x)}, \quad (5)$$

где  $x$  – число коалесценций во времени  $t$ ;  $n_0$  – число капель в единице объема эмульсии в начальный момент.



Величина  $K$  является функцией работы адсорбции ПАВ и насыщенности адсорбционного слоя, а также размера элементарной капли эмульсии и температуры.

Ряд авторов указывает на значимость электрокинетического потенциала двойного электрического слоя вокруг глобул дисперсной фазы в устойчивости эмульсий. Данное утверждение справедливо для объяснения стабильности разбавленных эмульсий, а для концентрированных эмульсий, особенно в/м, не находит экспериментального подтверждения.

#### *Влияние состава фаз на стабильность обратных эмульсий*

Работами А.П. Ребиндера, Л.Я. Кремнева, А. Кинга, Л. Мукерджи и других исследователей показано, что с одним и тем же эмульгатором могут быть получены эмульсии с различной степенью устойчивости и даже различного типа при изменении состава фаз и внешних факторов.

Вязкость непрерывной среды при этом играет определяющую роль в устойчивости эмульсий. Так, по Е.В. Громову, при сравнении времени существования капли воды в толуоле с различными добавками полистирола, оно возрастает с 4,5 с для 1%-го раствора полистирола до 590 с в 20%-ном растворе. Это наблюдается ввиду трудности сближения глобул воды в высоковязкой среде и прорыва вязких оболочек вокруг них.

При анализе влияния компонентного состава фаз на стабильность эмульсий нужно исходить из того, что эмульгатор сольватируется обеими жидкостями. Высокая степень сольватации как гидрофобных, так и гидрофильных групп ПАВ разжижает межфазный слой и делает его растянутым и неустойчивым.

Как при переходе от ароматических углеводородов к парафиновым сольватирующее влияние их на ПАВ уменьшается, так и при добавлении водорастворимых электролитов в водной фазе сольватации гидрофильных групп ПАВ снижается ввиду их дегидратации, и слой приобретает твердообразные свойства.

Компонентный состав водной фазы влияет также на изменение поверхностного натяжения в системе: масло – ПАВ – вода. Так, Ю.Г. Ровин при исследовании межфазного натяжения растворов эмульфора и ксилана в декане на границе с водой отметил, что при увеличении концентрации хлористого кальция в дистиллированной воде до 1 н. наблюдалось снижение межфазного натяжения примерно в 2 раза против первоначального.

Л.Я. Кремневым показано, что в результате дегидратации ионных групп ПАВ, повышения его гидрофобности с последующим высаливанием на межфазную границу эмульсия м/в может даже перейти в эмульсию в/м.

П.А. Ребиндер и другие авторы обратили внимание на специфичность действия ряда стабилизаторов эмульсий в зависимости от pH водной фазы. При этом влияние pH может выражаться лишь

через изменение коллоидно-химических свойств конкретного стабилизатора эмульсий, например, образование мыл жирных кислот, солей аминов или, наоборот, их разрушение.

А. Адамсон своими исследованиями показал, что даже при незначительных ( $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) концентрациях двухзарядных ионов электролитов и низком pH идет взаимодействие солей с образованием металлических мыл жирных кислот.

Следовательно, физико-химические процессы, приводящие к одновременному снижению межфазного натяжения и конденсации адсорбционного слоя ПАВ, будут играть более существенную положительную роль в стабилизации обратных эмульсий этими ПАВ, в отличие от менее значимого влияния исходного межфазного натяжения ПАВ, вызванного его химическим строением.

В результате изложенного можно сделать вывод, что учет компонентного состава фаз способствует выявлению оптимальных условий для проявления эмульгатором поверхностной активности и стабилизирующих свойств в составе эмульсий.

#### *Реологические свойства обратных эмульсий*

При получении эмульсий в исследовательской практике необходимо контролировать значения ряда их параметров. Это облегчает поиск в подборе необходимого состава эмульсий, позволяет оценить эффективность выбранного эмульгатора или их смесей, оценить граничные пределы использования эмульсий и т.д. Один из важнейших параметров обратных эмульсий – это вязкость.

Концентрированные обратные эмульсии представляют собой, как правило, системы с неньютоновским характером течения, т.е. не подчиняющимися закону:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad (6)$$

где  $\eta$  – вязкость системы;  $\tau$  – напряжение сдвига;  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига. Вязкость в таких системах зависит от напряжения сдвига и является функцией скорости деформации (напряжения) в законе Ньютона (рис.7). Вязкость таких систем чаще всего рассчитывают по уравнению Шведова – Бингама

$$\eta_{пл} = \frac{\tau - \tau_0}{\dot{\gamma}}, \quad (7)$$

где  $\eta_{пл}$  – пластическая вязкость;  $\tau_0$  – структурная составляющая вязкости, которая учитывает сопротивление, обусловленное наличием прочности. Реологические свойства концентрированных эмульсий обусловлены тем, насколько независимо одна от другой могут двигаться частицы в дисперсионной среде, т.е. от их концентрации, формы, взаимодействия между ними. Реология во многих случаях становится ключом к решению вопроса о стабильности эмульсий.

Ф. Шерман указал на четыре основных фактора, которые влияют на реологию эмульсий.



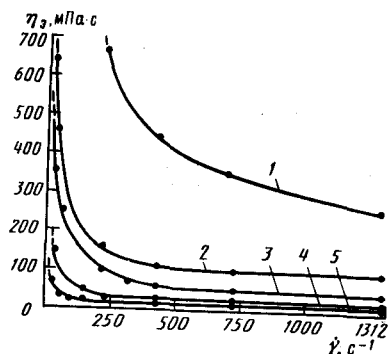


Рис.7. Зависимость эффективной вязкости обратных эмульсий на основе дизельного топлива, стабилизированных 2% ЭС-2, от градиента сдвига при различном водосодержании (3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>):  
1 - 70 %; 2 - 60 %; 3 - 50 %; 4 - 40 %; 5 - 30 %

1. Объемная доля, вязкость и химический состав дисперсной фазы.
2. Вязкость и химический состав дисперсионной среды.
3. Химический состав, концентрация и растворимость в обеих фазах эмульсий эмульгирующего агента.
4. Дополнительные стабилизирующие агенты (твердые минеральные частицы, гидроколлоиды и др.).

Литературные данные ряда авторов свидетельствуют о том, что вязкость дисперсной фазы не влияет на вязкость эмульсий, большее влияние оказывает ее химический состав, о чем говорилось ранее.

Вязкость непрерывной среды имеет определяющее значение в вязкости эмульсий при любом объемном содержании внутренней фазы. При этом чем выше содержание водной фазы, тем менее существенно влияние вязкости углеводородной среды на вязкость обратных эмульсий. Это обусловлено уменьшением их общей поверхности раздела, что подтверждается возрастанием относительной вязкости эмульсий по мере снижения вязкости их углеводородной составляющей.

Относительная вязкость эмульсий  $\eta_{отн}$  описывается формулой

$$\eta_{отн} = \frac{\eta_z}{\eta_c}, \quad (8)$$

где  $\eta_z$  - эффективная вязкость эмульсии,  $\eta_c$  - эффективная (динамическая) вязкость дисперсионной среды с растворенным в ней эмульгатором, измеренная при этой же скорости сдвига. Это отношение является функцией распределения глобул дисперсной фазы по размерам согласно уравнению

$$\eta_{отн} = x \frac{1}{d_m} + c, \quad (9)$$

где  $x$  и  $c$  - константы;  $d_m$  - диаметр глобул дисперсной фазы.

В этом случае концентрация эмульгатора влияет в тем большей степени на  $\eta_{отн}$ , чем выше водосодержание в эмульсии в/м.

Целым рядом исследователей сделан вывод о влиянии природы эмульгатора на вязкость эмульсий. Различия в вязкости эмульсий, стабилизированных различными эмульгаторами, снижаются по мере увеличения концентрации дисперсной фазы. Вместе с тем, при увеличении вязкости эмульсий, вследствие увеличения концентрации дисперсной фазы, их устойчивость против коалесценции не возрастает, в противоположность ее возрастанию при увеличении вязкости дисперсионной среды эмульсии.

Интересен факт, отмеченный П.А. Ребиндером, что при структурировании системы, которое может идти или за счет структурирования дисперсионной среды, или эмульсии в целом при возрастании концентрации дисперсной фазы, скорость эмульгирования возрастает ввиду снижения частоты соударений глобул дисперсной фазы между собой и замедления скорости их коалесценции.

При исследовании влияния повышения температуры на вязкость модельных обратных эмульсий установлено, что она снижается. Это обусловлено переходом межфазных слоев из конденсированного состояния через жидко-растянутое к газообразному в результате усиления взаимодействия молекул ПАВ с молекулами среды и ослабления связи между собой, а также снижения вязкости дисперсионной среды и ослабления взаимодействия глобул дисперсной фазы между собой. При повышении температуры в эмульсиях в/м зависимость вязкости от концентрации эмульгатора нивелируется.

С увеличением доли дисперсной фазы в эмульсиях в/м их вязкость при повышении температуры снижается в меньшей степени, очевидно, ввиду более низкого объемного коэффициента расширения воды, чем аналогичных коэффициентов углеводородов.

В практических целях обратные эмульсии выдерживают при повышенной температуре для ускорения процесса их старения и определения устойчивости.

Старение эмульсий приводит к снижению их реологических свойств. Фишер и Гаркинс показали, что при старении эмульсий в течение 648 ч в среде 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора олеата натрия изменения в распределении глобул по размерам нет, а в среде 0,02 моль/дм<sup>3</sup> раствора этого ПАВ - есть. Площадь на молекулу ПАВ в последнем случае изменяется от 0,446 до 0,195 нм<sup>2</sup>, что



происходит в результате коалесценции глобул и уплотнения адсорбционного слоя на остальных глобулах.

Таким образом, основным критерием устойчивости эмульсии может быть изменение общей поверхности раздела как во времени, так и при влиянии различных физико-химических факторов, а не индивидуальный размер капель.

#### Мелкодисперсные твердые эмульгаторы

Кроме ПАВ органической природы стабилизировать эмульсии могут и твердые частицы за счет своей концентрации на границе раздела фаз. Это объясняется молекулярной неоднородностью их поверхности (наличием одновременно гидрофобных и гидрофильных участков) и, как следствие, ее способностью избирательно смачиваться обеими фазами эмульсии с последующим коагуляционным структурированием. Так, с одними и теми же минеральными частицами могут образовываться эмульсии обоих типов с различной степенью устойчивости. При этом Б. Добиа-ш и Л. Мукерджи установлено, что для стабилизации определенного рода эмульсий минеральные частицы должны преимущественно смачиваться дисперсионной средой. Согласно данным Л. Мукерджи и С. Сривастава, при повышении степени дисперсности частиц их стабилизирующая способность в составе эмульсии возрастает, а при увеличении их концентрации — возрастает вязкость эмульсии, т.е. эффективность эмульгирования.

Дж. Шульманом и Л. Мукерджи отмечено также, что химический состав фаз и, в меньшей степени, твердых стабилизаторов существенно влияет на тип образуемой с их помощью эмульсии и ее свойства. Это качество твердых стабилизаторов связывается с избирательной смачиваемостью их одной из фаз эмульсии. Например, Б. Добиа-ш показал, что при возрастании свободной поверхностной энергии на границе: жидкость — жидкость, т.е. увеличении разности их полярностей, стабилизирующее действие твердых частиц возрастает. Оно возрастает также при повышении вязкости дисперсной фазы.

Исследованиями советских ученых А.Б. Таумбана и А.Ф. Корецкого было установлено, что решающую роль в устойчивости эмульсий, стабилизированных твердыми эмульгаторами, играют коагуляционные структуры, возникающие на поверхности глобул дисперсной фазы. При этом стабилизирующая способность твердых частиц определяется не изначальными свойствами их поверхности, а свойствами поверхности, модифицированной в результате протекания химической реакции между ней и молекулами органических ПАВ, присутствующих в эмульсии. Твердые модифицированные частицы при этом химически связываются не только с поверхностью частица — глобула, но и друг с другом.

Как было установлено П.А. Ребиндером, лучшими гидрофобизаторами минеральных частиц кислотной природы (кварцевый пе-

сок, глина, асбест) являются ПАВ основного характера (амины, соли аминов, четвертичные аммонийные основания и т.п.), а частиц основной природы (окиси и гидроокиси металлов, водонерастворимые соли металлов) — ПАВ кислого характера (жирные кислоты, сульфокислоты и их металлические мыла).

Дж. Шульман наблюдал, что при увеличении длины цепи ПАВ, вызывающего гидрофобизацию части сернокислого бария, стабилизирующее действие этих частиц в отношении эмульсии в/м возрастает. Такой же эффект наблюдался при повышении концентрации ПАВ (металлические мыла жирных кислот, жирные кислоты и др.) и при возрастании значений pH водной фазы от 6 до 9.

Модификация твердых минеральных частиц, по А.Ф. Корецкому с соавторами, может происходить непосредственно при образовании эмульсии на межфазной поверхности. В этом случае, содержащиеся в водной фазе эмульсии минеральные частицы (гидроокиси многовалентных металлов, водонерастворимые соли металлов), флотируются на поверхность раздела, модифицируются ПАВ из состава масляной фазы и структурируют ее одним или несколькими адсорбционными слоями. При этом в зависимости от концентрации ПАВ образуется эмульсия м/в или в/м любой степени устойчивости.

Стабильность образуемых с помощью твердых эмульгаторов эмульсий строго коррелируется с механической прочностью структурированных или межфазных защитных слоев.

#### Обращение фаз в эмульсиях

Значительный интерес в исследовательской практике вызывает обращение фаз в эмульсиях. Оно представляет собой своеобразное состояние неустойчивости эмульсий, при котором изменяется их вид, т.е. эмульсии в/м переходят в эмульсии м/в и наоборот.

По теории В. Оствальда граница обращения фаз задана максимальным заполнением эмульсии шарообразными монодисперсными глобулами дисперсной фазы и составляет около 74 %. Однако при этом не учитывают ряд других факторов, влияющих на обращение фаз: возможность существования устойчивых полидисперсных эмульсий с объемным заполнением > 74 %, природу и концентрацию эмульгатора, вязкость и химический состав фаз, температуру и динамику процесса эмульгирования.

Е. Кокбейном предложена схема (рис. 8), согласно которой при возрастании концентрации дисперсной фазы в эмульсии глобулы коагулируют таким образом, что теперь уже дисперсионная среда оказывается внутренней фазой. Одновременно происходят растяжение глобул и разрыв адсорбционных слоев ввиду их разреженности и неспособности к стабилизации увеличивающейся поверхности частиц дисперсной фазы с переориентацией ПАВ на межфазной поверхности. Поэтому в момент, предшествующий об-



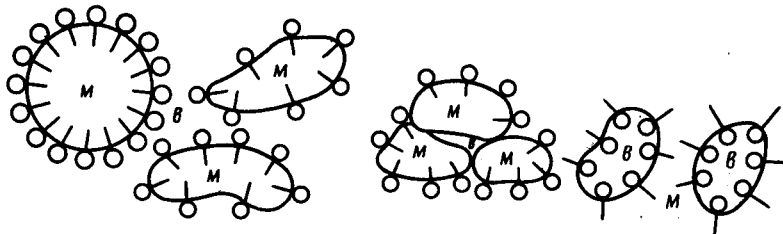


Рис.8. Схема обращения фаз в эмульсии (согласно Е.Кокбейну)

ращению фаз, всегда существует множественная эмульсия, а первым признаком ее существования будет резкое увеличение вязкости системы ввиду высокой степени коагуляции глобул.

Обращение фаз в эмульсиях исследуют при постоянной температуре и при ее изменении. При этом за точку обращения фаз (ТОФ) в эмульсии принято считать точку, в которой эмульсия в/м переходит в эмульсию м/в после добавления следующей порции воды. Значение ТОФ определяется отношением количества (см<sup>3</sup>) воды к количеству (см<sup>3</sup>) углеводородной среды, при котором эмульсия в/м переходит в эмульсию м/в при 20°С. Б. Добиашем и Л. Маршаллом установлено, что при повышении концентрации эмульгатора и его растворимости в непрерывной среде эмульсии, а также скорости перемешивания ТОФ возрастает.

Б. Добиашем экспериментально показано, что с повышением температуры ТОФ в эмульсиях, как правило, снижается, особенно при низких концентрациях эмульгатора. Это хорошо коррелирует с ранее отмеченными свойствами адсорбционно-сольватных слоев ПАВ на жидких границах раздела фаз разжижаться при повышении температуры. Естественно, что на температуру фазового обращения (ТФО) влияет природа эмульгатора и растворимость его в обеих фазах, так как при обращении фаз происходит перераспределение эмульгатора в составе фаз. Если ПАВ полностью растворимы в масляной фазе, то они повышают ТФО эмульсий в/м. Чем выше ТФО эмульсии, тем она устойчивее. Температура использования стабильных эмульсий должна на 10–40 % превышать их ТФО.

В нефтепромысловой практике обращение фаз эмульсии в/м возможно при их использовании в качестве бурового раствора. При этом в ее состав попадают глинистые минералы, которые могут оказаться твердыми эмульгаторами прямых эмульсий. Исследования обратных эмульсий на устойчивость к введению глинопорошка при 20°С могут не дать точного ответа о их глиноемкости в пластовых условиях. С этой целью необходимо исследовать глиноемкость эмульсий при повышенных температурах для определения их ТФО.

Обратные эмульсии с обращением фаз могут разрушаться при использовании для их приготовления в промышленных условиях обварных нефтей и пластовых вод с установок комплексной подготовки нефти (УКПН), которые содержат какое-то количество водорастворимых эмульгаторов. Избежать этого можно предварительной экспериментальной проработкой составов эмульсий при условиях, соответствующих реальным условиям их применения.

В исследованиях по оценке влияния добавок ПАВ на ТОФ и ТФО эмульсий установлено, что их количество зависит от характера ПАВ и его полярности. При этом может происходить переход ПАВ из одной фазы в другую с изменением типа эмульсий, частичное или полное замещение одного ПАВ в составе слоя другим или, в случае стабилизации твердыми эмульгаторами, изменение степени их смачиваемости фазами эмульсии.

Вместе с тем при вводе, например, дезэмульгаторов в малых количествах в эмульсию в/м может происходить ее дополнительная стабилизация, а при постепенном повышении концентрации дезэмульгатора рост значений статического напряжения сдвига (СНС), разрушение и даже обращение фаз. Это связано на первом этапе с более полным заполнением адсорбционных слоев молекулами дезэмульгатора. Следует отдельно отметить случай, когда при использовании слишком гидрофобного или гидрофильного ПАВ для стабилизации эмульсий в точке обращения фаз не удается стабилизировать эмульсию другого типа. Это приводит лишь к разрушению данной эмульсии.

#### КЛАССИФИКАЦИЯ ПАВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Поскольку эмульсии представляют собой коллоидно-химические системы, то для облегчения ориентировки в выборе ПАВ, используемых для их получения и стабилизации, последние можно классифицировать по химической природе.

Общим для всех ПАВ служит наличие развитого углеводородного радикала. Отличительными признаками в их химической сущности является присутствие различных функциональных групп, которые обуславливают растворимость в полярных жидкостях, различие в поведении на межфазной границе при адсорбции, реакционную способность с другими полярными компонентами и ряд иных свойств.

Как указывалось ранее, для образования и стабилизации эмульсии требуются такие ПАВ, которые бы эффективно снижали межфазное натяжение за счет положительной адсорбции на границе раздела фаз и создавали на ней упорядоченный адсорбционный слой, препятствующий коалесценции капель. Вместе с



тем, снижение межфазного натяжения всего лишь облегчает процесс диспергирования эмульсий, характеризует степень адсорции ПАВ на поверхности и полноту ее заполнения этими молекулами, но не дает гарантии их высокой последующей стабильности. Для придания такого свойства эмульсии необходимы ПАВ, обладающие способностью образовывать на поверхности глобальной дисперсной фазы объемные гелеобразные защитные слои. Комлекс этих свойств с удовлетворительной эффективностью может быть совмещен в составе одного индивидуального ПАВ, двух или более, подобранных с учетом их химической совместимости, условий получения и применения эмульсий, за исключением твердых мелкодисперсных эмульгаторов, обладающих низкой растворимостью в дисперсионной среде (до молекулярных размеров) способностью образовывать в растворах агрегаты молекул – мицеллы. Последний фактор приводит к образованию в дисперсионной среде термодинамически стабильной коллоидной системы, существенно повышает коллоидную растворимость ПАВ в растворах.

Для того чтобы ПАВ было способно образовывать мицеллы, оно должно иметь удовлетворительное соотношение длины углеводородного радикала и полярности гидрофильной группы. Например, для гомологического ряда спиртов мицеллообразование вообще не характерно. Для соединений с числом углеродных атомов меньше семи этому мешает малая длина радикала, а для более высокомолекулярных гомологов – сравнительно низкая гидрофильность полярной группы.

Способность ПАВ к коллоидообразованию может быть проанализирована по виду изотермы межфазного натяжения от концентрации ПАВ на границе раздела: углеводород – вода. Для коллоидных ПАВ она имеет вид, представленный на рис.9.

Эффективные стабилизаторы обратных эмульсий имеют более высокие значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), чем эмульгаторы, но, в отличие от них, обладают способностью к значительному гелеобразованию (загущению) дисперсионной среды и созданию конденсированного адсорбционного слоя.

Выбор ПАВ – эффективных стабилизаторов обратных эмульсий с коллоидно-химической точки зрения облегчается при учете следующих научно обоснованных факторов, дискретная значимость которых и механизм влияния на стабильность эмульсий были изложены ранее.

Для эмульгаторов основная характеристика эффективности в составе эмульсий – это межфазное натяжение, а для стабилизатора – работа адсорбции групп к водной фазе, площадь, занимаемая ею в составе конденсированного адсорбционного слоя, длина и строение углеводородного радикала.

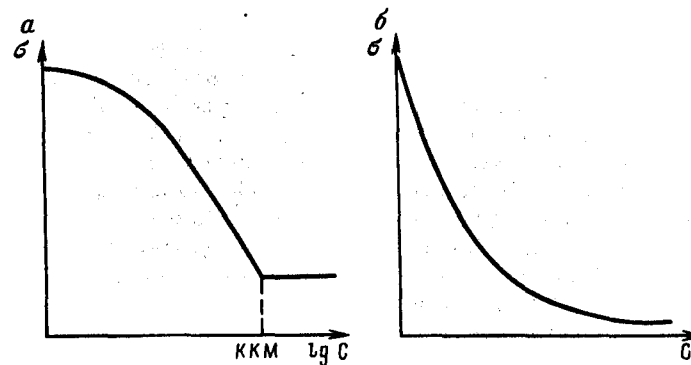


Рис.9. Типичные изотермы межфазного натяжения растворов ПАВ

ПАВ – стабилизаторы обратных эмульсий должны снижать межфазное натяжение до нескольких или даже десяти миллитонов на метр при сохранении растворимости в углеводородной среде без заметного диспергирования в дистиллированной воде. Это может быть обеспечено наличием в молекуле ПАВ гидрофобного радикала парафинового строения с числом углеродных атомов более 17 и функциональных групп с высокой энергией к водной фазе и минимальной площадью в составе конденсированного адсорбционного слоя.

Более предпочтительно для стабилизатора – наличие двух парафиновых радикалов в молекуле, а также образование его методом "in situ" с дополнительной конденсацией адсорбционного слоя путем изменения состава фаз эмульсии.

В результате этого роль химического строения полярной группы ПАВ существенно возрастает при изменении ионного состава, степени минерализации и значений pH водной фазы, а также при введении мелкодисперсных минеральных наполнителей, что возможно в процессе приготовления эмульсий.

Общепринято деление ПАВ по химической природе полярной группы на три большие класса: ионные (анионные и катионные), неионные и амфолитные. В отдельную группу при этом выделяют высокомолекулярные ПАВ (полимеры), состоящие из большого числа повторяющихся полярных и неполярных групп. В составе обратных эмульсий их используют, как правило, в композициях ПАВ предыдущих трех классов.

Указывая на химическую принадлежность ПАВ к тому или иному классу, данная классификация не дает ответа на вопрос об их поверхностно-активных и стабилизирующих свойствах на границе раздела фаз.

Абстрагируясь от химического строения ПАВ, Н.К. Адам



делит их на четыре группы по механизму действия, т.е. по способности к коллоидообразованию в растворах, проявлению поверхностной активности и стабилизации дисперсных систем. Эта классификация практически полностью совпадает с более поздней классификацией ПАВ П.А. Ребиндера. Свойства ПАВ этих групп достаточно подробно описаны в работах [17,23].

Вначале рассмотрим ПАВ, основываясь на химическом строении их полярных групп. Следует отметить только, что эффективными эмульгаторами и дополнительными стабилизаторами обратных эмульсий будут маслорастворимые ПАВ или те водорастворимые ПАВ, которые образуют маслорастворимые поверхностно-активные соединения непосредственно в составе обратных эмульсий. Особенностью маслорастворимых ПАВ ионного строения, в отличие от ионных водорастворимых ПАВ, является отсутствие процесса диссоциации на ионы, т.е. молекулярная адсорбция в составе межфазного слоя, что более предпочтительно с точки зрения стабилизации обратных эмульсий.

#### Анионные ПАВ

К этому подклассу относятся ПАВ, которые при их растворимости в воде диссоциируют на отрицательно заряженный поверхностно-активный анион и положительно заряженный катион (рис. 10,б).

Наиболее типичные представители таких ПАВ – водорастворимые мыла высших карбоновых (насыщенных и ненасыщенных), смоляных или наftenовых кислот, представляющие собой продукты взаимодействия этих кислот с гидроокисями щелочных металлов, низкомолекулярных аминов или аминокислот. Их можно использовать для получения стабильных обратных эмульсий с дисперсной фазой, представленной растворами солей многовалентных металлов. При этом непосредственно в составе эмульсий происходит замена щелочного металла или амина на катион тяжелого металла с образованием маслорастворимых металлических мыл этих кислот, являющихся эффективными стабилизаторами эмульсий в/м. Такие мыла уже относятся к неионным ПАВ. Процесс их получения может также включать обработку названных ранее кислот или их производных окисями

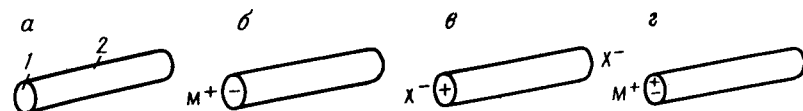


Рис.10. Модели ПАВ различных классов:  
а - неионные; б - анионные; в - катионные; г - амфолитные; 1 - полярная группа; 2 - углеводородный радикал; M<sup>+</sup> - катион; X<sup>-</sup> - анион

или гидроокисями щелочноземельных металлов, выделение из водных растворов мыл одновалентных металлов введением водорастворимых солей многовалентных металлов или обработкой обратных эмульсий, содержащих такие кислоты, окислами щелочно-земельных металлов.

Металлические мыла высокомолекулярных кислот нашли очень широкое применение в нефтяной промышленности в качестве эмульгаторов и стабилизаторов обратных эмульсий как у нас в стране, так и за рубежом.

Другие типичные представители анионных ПАВ – алкилсульфонаты (продукты сульфирования предельных углеводородов), алкиларилсульфонаты (продукты сульфирования алкилароматических углеводородов) и алкилсульфаты (продукты сульфирования первичных и вторичных высокомолекулярных спиртов) с молекулярной массой около 200 в виде их солей со щелочными металлами, аминами или аминокислотами.

В качестве эмульгаторов обратных эмульсий иногда используют маслорастворимые мыла сульфонатных ПАВ с двухвалентными металлами. Наличие нейтрализованной сульфогруппы (обладающей наиболее полярными свойствами) в молекуле этих ПАВ придает им высокую поверхностную активность на границе с водной фазой и адсорбционную способность на поверхности дисперсных минералов основной природы. Невысокие стабилизирующие свойства таких ПАВ в составе обратных эмульсий компенсируются вводом в нее дополнительных стабилизаторов органического или минерального происхождения.

Для усиления полярных свойств некоторых маслорастворимых ПАВ их нередко подвергают дополнительному сульфированию и получают ПАВ смешанного типа, например, сульфированные амиды или эфиры.

С учетом всего комплекса свойств сульфонатных ПАВ их наиболее широко используют в нефтяной промышленности в качестве пенообразователей, исходных реагентов для получения мицеллярных растворов, солюбилизированных систем и микроэмульсий, а в составе обратных эмульсий – гидрофобизаторов мелкодисперсных минеральных наполнителей основной природы.

#### Катионные ПАВ

ПАВ этого подкласса диссоциируют в водных растворах на поверхностно-активный катион и анион, представленный ионом галогена, серной, фосфорной или другой кислоты (рис. 10,в). Несмотря на ограниченное производство, связанное со сложностью получения и дефицитностью исходного сырья, практическая роль этих ПАВ непрерывно возрастает.

С учетом их высокой и необратимой адсорбционной способности на минералах ленточного строения и кварцевом песке, эти ПАВ используют для их гидрофобизации. При определенной дли-



не радикала в молекуле катионного ПАВ, как правило,  $C_{16}$  более, бентонитовая глина, обработанная ими, приобретает способность к интенсивному набуханию в углеводородной среде и значительному ее загущению даже при температурах более  $200^\circ\text{C}$ .

Вследствие высокой полярности катионных ПАВ их не используют в качестве самостоятельных эмульгаторов. Однако дополнительное присутствие катионных ПАВ в обратных эмульсиях значительно повышает их гидрофобизирующие свойства по отношению к породе терригенного коллектора, глиноёмкость и термостабильность, особенно при наличии глинистых минералов асбеста или гуматов.

Следует также иметь в виду, что совместное использование водорастворимых анионных и катионных ПАВ исключается, так как приводит к образованию неактивных маслорастворимых соединений.

### Неионные ПАВ

ПАВ этого класса не диссоциируют в водных растворах на ионы (рис. 10,а). Типичные его представители – оксиэтилированные химические соединения с подвижным атомом водорода в молекуле: алкилфенолы, спирты, жирные кислоты, амиды и др.

Числом групп окиси этилена (или пропилена) в молекуле регулируют растворимость этих ПАВ, поверхностную активность и стабилизирующие свойства в составе пен и эмульсий.

Например, нонилфенол, с присоединенными к нему четырьмя молекулами окиси этилена (ОП-4), является маслорастворимым ПАВ и стабилизирует обратные эмульсии. Этот же продукт с 10-ю молекулами окиси этилена (ОП-10) будет водорастворимым соединением и стабилизирует пены и прямые эмульсии.

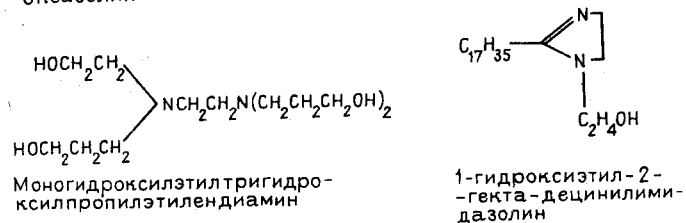
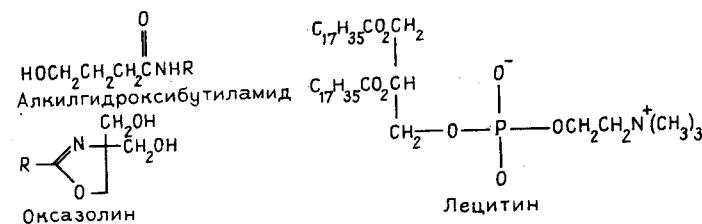
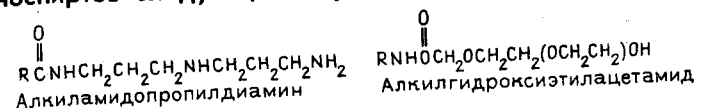
Неионные ПАВ с оксиэтилированными полярными группами и не содержащие в своем составе функциональных групп другого химического строения отличаются значительным размером посадочной площадки в составе адсорбционного слоя, низкой степенью адсорбции на твердых поверхностях и незначительная ее гидрофобизация (вплоть до гидрофилизации). Ввиду этого данные ПАВ очень редко используют в качестве самостоятельных эмульгаторов обратных эмульсий в нефтяной промышленности.

В состав неионных ПАВ входят также высокомолекулярные маслорастворимые амины, амиды, имидазолины, оксазолины, карбоновые кислоты и их сложные эфиры с одно- и многоатомными спиртами (аминоспиртами), металлические мыла этих кислот с многовалентными металлами.

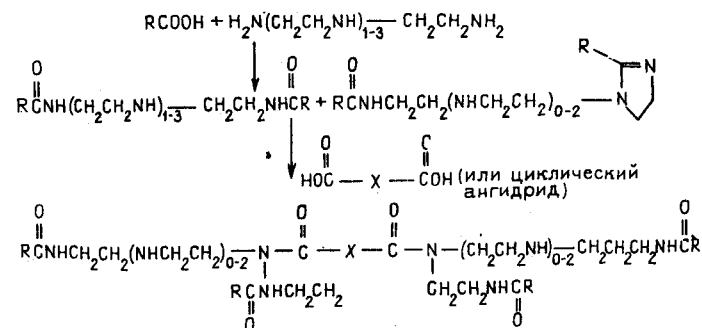
Перечисленные ПАВ включают наибольшее число эмульгаторов обратных эмульсий благодаря их плотной упаковке в составе адсорбционного слоя за счет незначительного размера

полярных групп и их неионной природы, устойчивости в жесткой воде, а в ряде случаев и по отношению к pH, высокой температуре, удовлетворительным гидрофобизирующим свойствам по отношению к минеральным наполнителям.

В зарубежной практике при работе с обратными эмульсиями для нужд нефтяной промышленности используют в качестве эмульгаторов обратных эмульсий различные производные аминов и аминспиртов следующего строения:



Все более широкое распространение находят эмульгаторы полиамидного строения. Их синтезируют на основе процесса, в котором высокомолекулярная карбоновая кислота (например, олеиновая) или смесь таких кислот (например, талловое масло) реагирует с полиамином, например, диэтилентриамином, триэтилентетраамином или тетраэтиленпентамином по схеме.





Соотношение кислоты и амина таково, что несколько групп амина в реакцию не вступают. Для получения полиамида с поперечными связями промежуточное соединение должно дополнительно прореагировать с поликарбоновой кислотой (например себациновой) или с каким-либо циклическим ангидридом.

Ранее была показана имидазольная структура. Это обусловлено тем, что для эмульгаторов такого строения характерен низкий расход эмульсии ввиду значительной площади полярной группы при высокой степени удержания в составе адсорбционного слоя, устойчивость к температурным воздействиям, совместимость с катионными и анионными ПАВ, ингибирующие свойства по отношению к металлам и ряд других. Гидролиз имидазолинов в щелочной среде до аминокислот для стабилизации обратных эмульсий опасности не представляет. В нашей стране аналогов таких ПАВ нет.

#### Амфолитные ПАВ

ПАВ этого класса представляют собой органические соединения, у которых полярная группа может иметь положительный отрицательный или нулевой заряд (см. рис. 10, г). Фактически заряд амфолитного ПАВ зависит от pH системы и взаимосвязан между pH и ионным зарядом ПАВ.

Примеры таких соединений – сульфонат амина  $RNH(CH_2)_n SO_3^-$ , фосфат амина  $RNH(CH_2)_m OPO_3^-$ , аминокислоты  $H_2NRCOOH$  и их соли со щелочными металлами  $H_2NRCOO^-$ . Амфолитные ПАВ используют в зарубежной нефтяной промышленности ограниченно, лишь как ингибиторы коррозии металлов и пенообразующие агенты.

Кроме этой классификации ПАВ и другие химические реагенты, применяемые для получения и регулирования свойств обратных эмульсий в нефтяной промышленности, можно дополнительно сгруппировать по функциональному действию в составе эмульсий.

Так они могут выполнять следующие функции.

1. Эмульгаторы (основные и дополнительные). Это масло-растворимые металлические мыла органических кислот; масло-растворимые оксигидрированные производные органических кислот, сложных эфиров, амидов, имидазолинов, аминов, высокомолекулярные амиды, полиамиды олигомерного строения, амидоамины, имидазолины, сложные эфиры жирных кислот и аминокислот, сульфоамиды, мыла сульфокислот и другие ПАВ. Источником длинноцепочечных углеводородных радикалов для их получения служат, как правило, высокомолекулярные органические кислоты и продукты их содержащие: синтетические жирные кислоты (СЖК) фракции  $C_{17-20}$ , кубовые остатки СЖК

талловое масло, окисленный петролатум, природные и животные жиры, нафтеновые кислоты, горный воск.

2. Стабилизаторы. Масло-растворимые металлические мыла органических кислот, высокоокисленный битум, асфальт, органоглина, модифицированный аэросил, свежесаживаемые гидроокиси щелочно-земельных металлов, железа или алюминия, гидрофобный мел.

3. Структурообразователи. К этой группе ПАВ относятся соединения, способные интенсифицировать коагуляционное структурообразование при введении в стабильную обратную эмульсию: водорастворимые оксигидрированные производные типа ОП-10, дисолван-4411, сульфонол НР-3 и др.

Непосредственное же структурообразование углеводородной среды вызывают высокоокисленный битум, органоглина, масло-растворимые металлические мыла жирных кислот, олеоасбест, масло-растворимые полимеры, асфальт, омыленный щелочными агентами горный воск, модифицированный аэросил.

4. Понижители фильтрации. Модифицированные катионными ПАВ гуматы, лигнины, лигносульфонаты, асбест, бентонитовая глина, высокоокисленный битум, асфальт, масло- и водорастворимые полимеры с полярными группами в углеводородной цепи, модифицированный аэросил, мел, свежесаживаемые гидроокиси многовалентных металлов.

5. Гидрофобизаторы наполнителей. Нефтесульфонаты и их соли с металлами, органические кислоты, катионные ПАВ, кремний-органические жидкости, азотсодержащие производные органических кислот.

6. Понижители вязкости. Металлические соли нефтесульфонов, масло-растворимые поверхностно-активные полимеры, масло-растворимые ПАВ с ненасыщенными связями в углеводородной цепи.

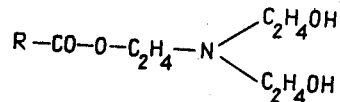
Как видно из этого перечня реагентов, одно соединение в составе эмульсии может выполнять индивидуальную или многофункциональную роль, что объясняется его химической природой и механизмом действия, а также условиями применения эмульсии, ее составом и экономическими соображениями.

В настоящее время ассортимент и тоннаж отечественных и химических реагентов для получения и регулирования свойств обратных эмульсий невелик и не удовлетворяет все возрастающие потребности в таком роде продуктах.

Так, в нефтяной промышленности производят и используют следующие эмульгаторы обратных эмульсий.

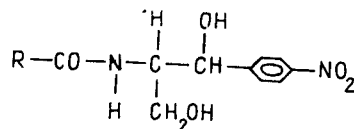
Эмультал (ТУ 6-14-1035-85) – смесь сложных моноэфиров кислот таллового масла и триэтаноламина следующей структурной формулы:





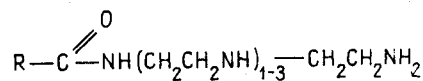
СМАД-1 (ТУ 38-1-192-68) - 50%-ный раствор окисленного петролатума в дизельном топливе.

ЭС-2 (ТУ 38 УССР 201351-81) - 50%-ный керосиновый раствор производных декстрина и жирных кислот кубового остатка СЖК с мольным соотношением компонентов: 1:2 соответственно. Активной основой этого реагента будут СЖК и алкилоамиды СЖК следующей структурной формулы:



СНПХ-6016 (ТУ 39-576565-7-033-85) - смесь (1:1) ЭС-2 и СНПХ-6011, состоящего на 90 % из олеиновой кислоты и на 10 % из кубового остатка производства бутиловых спиртов.

Нефтехим-1 (ТУ 38 УССР 201463-86) - 40%-ный раствор производных технических полиэтиленполиаминов и кислот таллового масла. Активная основа его - кислоты таллового масла и амидамины следующей структурной формулы:



Тарин (ТУ 38 УССР 201425-84) - 60%-ный раствор пека таллового масла в керосине и катализаторе риформинга нефти.

Кроме этого, в качестве эмульгаторов используют маслорастворимые ингибиторы коррозии металлов ИКБ-2 и ИКБ-4Н, которые являются оксигетилированными производными этилендиамина (полиэтиленполиаминов) с кубовым остатком СЖК имидазолиновой структуры. В качестве исходных продуктов для получения эмульгаторов и самостоятельных стабилизаторов в составе обратных эмульсий при воздействии на них щелочными агентами используют кубовый остаток СЖК (ОСТ 3801182-80). Битумный структурообразователь (ТУ 38 УССР 20184-80) используют для приготовления известково-битумных растворов и регулирования свойств обратных эмульсий в композиции с перечисленными реагентами. В качестве нейтрализаторов СЖК и гидрофобизаторов твердой фазы применяют кремнийорганические жидкости ГЖК-10 и ГЖК-11 (ТУ 6-02-696-76), представляющие собой этил- и метилсиликонаты натрия в виде водноспиртового раствора.

Сульфолон НП-1 (ТУ 6-01-1816-75) и НП-3 (ТУ 84-509-74) используют для гидрофобизации барита, применяемого в качестве утяжелителя обратных эмульсий, а также в составе ИБР и обратных эмульсий как коагуляционные структурообразователи. АБДМ - хлорид, производимый опытными партиями на опытном заводе Волгодонского филиала ВНИИПАВ, используют для получения органоглин в составе обратных эмульсий.

Однако вопросы получения и регулирования свойств эмульсий не исчерпываются лишь использованием тех или иных химических реагентов в их составе. Их должны решать при комплексном рассмотрении всех свойств эмульсий в зависимости от вида, концентрации, функционального назначения и совместимости химических реагентов, дисперсионной среды и дисперсной фазы, установлении общих закономерностей их влияния на свойства эмульсий, оценке воздействия внешних физических факторов в зависимости от задач использования в конкретном технологическом процессе.

## Глава II. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ, ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ И РЕГУЛИРОВАНИЕ

### ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

В лабораторных условиях обратные эмульсии получают на пропеллерной мешалке, например, "Воронеж-2" или "Воронеж-3" путем механического диспергирования входящих в их состав компонентов. При этом в алюминиевые стаканы заливают требуемый объем углеводородной среды и растворяют в ней расчетное количество ПАВ. Затем стакан закрепляют в ячейке смесительной установки и включают тумблер перемешивания. На протяжении фиксируемого времени, как правило 1 мин., вливают заданное количество дисперсной фазы и перемешивание продолжают требуемое время. Число оборотов мешалки регулируют через ЛАТР и устанавливают тахометром. Время перемешивания и объем эмульсии при сравнительных испытаниях ряда систем должны быть одинаковыми. Оптимальное время эмульгирования конкретной эмульсии или установление его зависимости от переменных параметров (температура, объемное водосодержание, концентрация эмульгатора и др.) может быть определено эмпирическим путем по выколаживанию кривых ее электроустойчивости и эффективной вязкости, которые коррелируют с размером глобул в эмульсии. После окончания диспергирования эмульсии, как правило, выдерживают в течение 24 ч для их



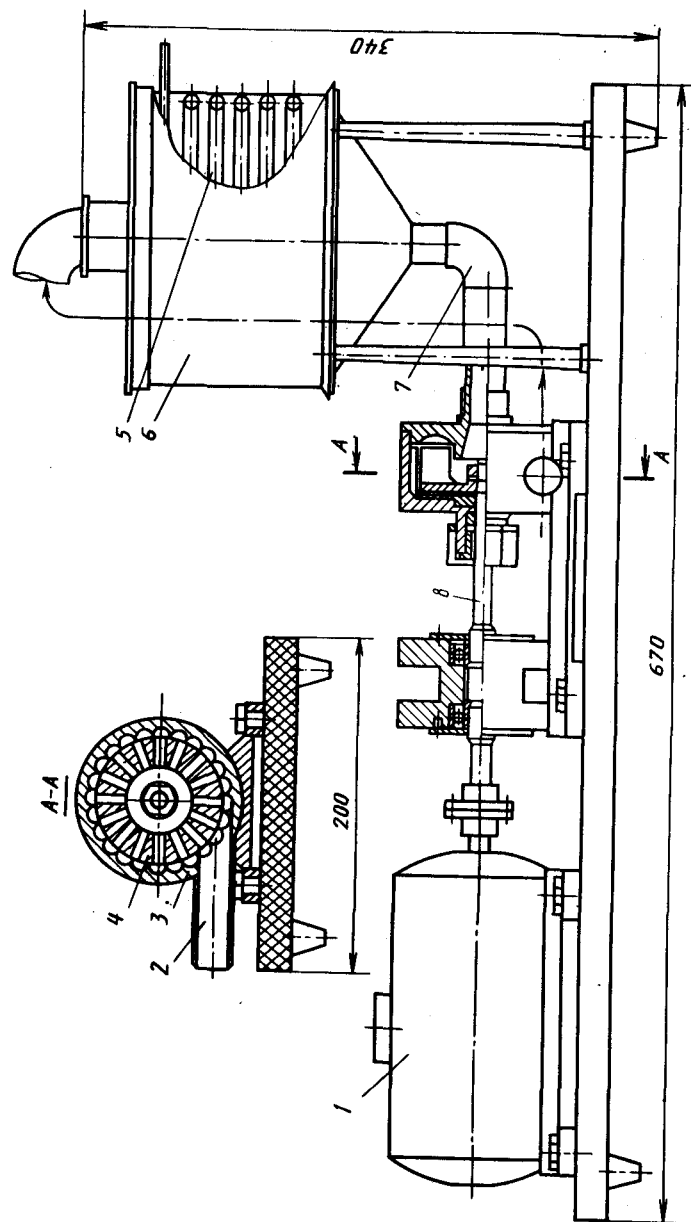


Рис.11. Схема коллоидной мельницы для приготовления эмульсий

естественного разгазирования и стабилизации агрегативных процессов, а затем подвергают испытаниям. При необходимости немедленного анализа свойств эмульсий их следует подвергать вакуумированию для удаления следов газообразной фазы.

Одним из наиболее эффективных методов получения эмульсий является их диспергирование на коллоидной мельнице, например, конструкции ТатНИПИнефти (рис. 11).

Основные узлы этой коллоидной мельницы включают быстроходный ротор 4, приводимый в движение от электродвигателя 1, и статор 3 специальной конструкции. Ротор имеет конусную насадку на консоли вала 8, а радиальные каналы равного сечения обеспечивают движение жидкости, поступающей по всасывающему патрубку 7. Статор по всей внутренней цилиндрической поверхности имеет проточки по образующим. Наличие такой рейки вокруг ротора обеспечивает удар отбрасываемой ротором жидкости о выступы этой рейки. Жидкость из полости статора отводится через напорный патрубок 2. Радиальный и торцевой зазоры между ротором и статором составляют по 1 мм. Равномерное распределение компонентов обратной эмульсии в объеме обеспечивается благодаря циркуляции смеси в замкнутом цикле. Для предотвращения разогрева, питающий бак 6 снабжен змеевиком 5 или рубашкой, по которым циркулирует холодная вода. Необходимое время диспергирования 1 дм<sup>3</sup> эмульсии составляет 10–15 мин.

Влияние мелкодисперсных минеральных утяжелителей (мел, барит, сидерит и др.) на свойства обратных эмульсий исследуют путем их ввода в готовую эмульсию с постоянным перемешиванием в течение заданного времени. Как правило, 10 мин бывает достаточно для окончания процесса адсорбции ПАВ на минералах и получения сбалансированной эмульсионно-сuspensionной композиции.

Для удержания твердых частиц в объеме эмульсии необходима их гидрофобизация ПАВ, наличие структуры в эмульсии до ввода в нее утяжелителей и рост ее после ввода. Требуемые параметры структуры (статическое напряжение сдвига  $\theta$ , дПа) для эмульсионных систем в состоянии покоя при вводе в них утяжелителей могут быть рассчитаны по формуле, приведенной в монографии В.Ф. Роджерса,

$$\theta = \frac{rg(\rho_y - \rho_z)}{3}, \quad (10)$$

где  $r$  – радиус частиц утяжелителя, см;  $g$  – ускорение свободного падения, 998 см/с<sup>2</sup>;  $\rho_y$  и  $\rho_z$  – плотность соответственно утяжелителя и утяжеленной эмульсии, г/см<sup>3</sup>.

Например, для наиболее крупных частиц барита с диаметром 0,1 мм требуется наличие в системе статического напряжения сдвига около 5 дПа.



Глиноемкость обратных эмульсий – параметр, характеризующий устойчивость системы к обращению фаз при попадании в нее мелкодисперсных гидратирующихся природных минералов или выбуренной породы, а также эффективность ПАВ, стабилизирующих эмульсию, как гидрофобизаторов глинистых минералов. Особенно важное значение он имеет для обратных эмульсий, применяемых в качестве буровых растворов.

Глиноемкость оценивают путем ввода в приготовленную эмульсию порций бентонитового глинопорошка в массовом количестве 5–10 % от объема эмульсии, дополнительного перемешивания в течение 10–20 мин и последующего замера электроустойчивости. Процесс осуществляют вплоть до полного обращения фаз эмульсии.

За глиноемкость обратной эмульсии принимают такое суммарное количество глинопорошка, которое вызывает обращение фаз или разрушение системы, за вычетом последней порции глинопорошка. Обращение фаз регистрируют визуально по резкому загущению системы или по значениям электроустойчивости равным нулю. Удовлетворительной считают глиноемкость эмульсий не менее 225 г/дм<sup>3</sup>.

Глиноемкость обратных эмульсий резко снижается при увеличении температуры. Для количественной оценки этого влияния эмульсии, заполненные определенным количеством бентонитовой глины, подвергают термообработке в статических или динамических условиях с последующим анализом их свойств.

Электроустойчивость  $U$ , (в В) – это параметр, косвенно характеризующий агрегативную устойчивость эмульсий к коалесценции глобул дисперсной фазы и коррелирующей с их размером и прочностью межфазных адсорбционных слоев ПАВ. Он основан на измерении напряжения, соответствующего моменту разрушения эмульсии, заключенной между электродами измерительной ячейки, погруженной в эмульсию. В настоящее время для этих целей в нефтяной промышленности используют серийно выпускаемый Бугульминским заводом "Нефтеавтоматика" прибор ИГЭР-1 (ТУ 39-156-76) конструкции ТатНИПИнефти с диапазоном измерения электроустойчивости 0 – 600 В.

Применение аналогичных устройств другой модификации, отличающихся конструктивными особенностями, нежелательно из-за того, что значения электроустойчивости эмульсий, измеренные различными приборами будут отличаться между собой по абсолютным величинам.

Контроль электроустойчивости приобретает основное значение в процессе приготовления обратных эмульсий как экспресс-метод для определения их "готовности" и агрегативной устойчивости с учетом влияния вида и концентрации используемых ПАВ и составляющих эмульсию фаз, а также оценки разрушительного влияния на эмульсию дополнительных химических и фи-

зических факторов (ввод химических реагентов, мелкодисперсных наполнителей, температуры, давления, взрыва). Вместе с тем, опыт работы с обратными эмульсиями свидетельствует о том, что абсолютные значения электроустойчивости исходных обратных эмульсий, стабилизированных различными по своей химической природе ПАВ или их смесями, могут не коррелировать со значениями таких их технологических параметров как термостабильность и глиноемкость.

Влияние взрыва на устойчивость обратных эмульсий было оценено в ТатНИПИнефти Р.А. Хабибуллиным с соавторами (1975 г.). Оценка этого параметра для обратных эмульсий важна с точки зрения их использования в качестве жидкости для вторичного вскрытия пласта при проведении перфорационных работ кумулятивными зарядами. Исследования осуществляли на полигоне с использованием цилиндрической толстоствольной стальной камеры, заполненной обратной эмульсией. Источником взрыва служил гексагеновый детонационный шнур ДШ-3, равный по длине внутренней полости камеры. Плотность заряда гексагена составляла 13 г/м. Амплитуда давления в момент взрыва в зоне шнура ориентировочно составляла  $25 \pm 10^3$  МПа, а на внутренние стенки камеры – 80–90 МПа.

Методика исследований включает следующие этапы.

1. Измерение электроустойчивости обратной эмульсии ИГЭР-1 перед взрывом.
2. Фотографирование микроструктуры обратной эмульсии перед взрывом с помощью микроскопа с фотонасадкой.
3. Взрыв детонационного шнура ДШ-3.
4. Измерение электроустойчивости обратной эмульсии после взрыва.
5. Фотографирование микроструктуры обратной эмульсии после взрыва.

В результате экспериментов с семью составами обратных эмульсий, стабилизированных различными количествами кубового остатка СЖК, СМАД-1, высокоокисленного битума и извести с соотношением фаз 1:1 установлено, что после взрыва их первоначальные значения электроустойчивости снижаются примерно в 2 раза. Снижение устойчивости обратных эмульсий – результат нарушения целостности их межфазных слоев и прохождения процесса коалесценции глобул водной фазы под воздействием энергии взрыва. Об этом убедительно свидетельствуют фотографии микроструктур эмульсий, выполненные до и после взрыва. При этом обратная эмульсия с начальной электроустойчивостью 130 В под воздействием взрыва практически потеряла агрегативную устойчивость, а эмульсия с исходным значением электроустойчивости 100 В после взрыва разделилась на составные части: нефть и воду.

Эти результаты позволяют рекомендовать в качестве среды



для осуществления прострелочных работ в скважинах при вторичном вскрытии продуктивных пластов обратные эмульсии со значениями электростабильности не ниже 250 В.

Плотность  $\rho$  (в  $\text{кг/м}^3$ ) обратных эмульсий в лабораторных условиях контролируют пикнометрически. Перед определением плотности эмульсии вакуумируют для удаления следов газовой фазы. Затем на аналитических весах взвешивают пустой пикнометр и пикнометр, заполненный дистиллированной водой. В чистый пикнометр заливают обратную эмульсию, встряхивают несколько раз, взвешивают на аналитических весах и определяют плотность по формуле

$$\rho_s = \frac{m_{пз} - m_{п}}{V_{п}}, \quad (11)$$

где  $\rho_s$  – плотность обратной эмульсии,  $\text{г/см}^3$ ;  $m_{пз}$  и  $m_{п}$  – масса пикнометра соответственно с обратной эмульсией и пустого,  $\text{г}$ ;  $V_{п}$  – объем пикнометра,  $\text{см}^3$ .

В промысловых условиях плотность эмульсии определяют ареометрами АГ-2 или АГ-ЗПП после кратковременного отстоя и перемешивания эмульсии вручную.

Плотность обратной эмульсии при известном расходе компонентов и знании их плотностей может быть определена математическим путем из формулы

$$\rho_s = \frac{V_c \rho_c + V_{\phi} \rho_{\phi}}{V_s}, \quad (12)$$

где  $\rho_s$  – плотность обратной эмульсии,  $\text{кг/м}^3$ ;  $V_c$  – объем углеводородной среды с растворенным в ней эмульгатором,  $\text{м}^3$ ;  $\rho_c$  – плотность углеводородной среды с растворенным в ней эмульгатором,  $\text{кг/м}^3$ ;  $V_{\phi}$  – объем водной фазы,  $\text{м}^3$ ;  $\rho_{\phi}$  – плотность водной фазы,  $\text{кг/м}^3$ ;  $V_s$  – объем обратной эмульсии,  $\text{м}^3$ .

Расход компонентов для приготовления  $1 \text{ м}^3$  обратной эмульсии заданной плотности рассчитывают по следующим формулам:

$$V_c = \frac{\rho_{\phi} - \rho'_s}{\rho_{\phi} - \rho_c}, \quad (13)$$

$$V_{\phi} = \frac{\rho'_s - \rho_c}{\rho_{\phi} - \rho_c}, \quad (14)$$

$$V_{\phi} = \frac{\rho'_s - \rho_s}{\rho_{\phi} - \rho_s}, \quad (15)$$

$$V_y = \frac{\rho'_s - \rho_s}{\rho_y - \rho_s}, \quad (16)$$

где  $\rho'_s$  – требуемая плотность эмульсии,  $\text{кг/м}^3$ ;  $V_{\phi}$  – объем

водной фазы, требующийся для повышения плотности исходной эмульсии до заданного значения,  $\text{м}^3$ ;  $V_y$  – объем утяжелителя, требующийся для придания эмульсии заданной плотности,  $\text{м}^3$ ;  $\rho_y$  – плотность мелкодисперсного утяжелителя,  $\text{кг/м}^3$ .

Седиментационную стабильность к отделению углеводородной среды оценивают по количеству отделившейся в статических условиях дисперсионной среды из объема эмульсии за 24 ч при заданной температуре. Ее определяют в мерных герметично закрытых цилиндрах при 20 °С с визуальной регистрацией результатов. Значения седиментационной стабильности (в %) являются частными от деления объема отделившейся дисперсионной среды к объему эмульсии, умноженными на 100. Влияние температуры выше 20 °С на этот параметр исследуют при выдержке эмульсий в стальном лабораторном автоклаве при заданной температуре с последующим отбором отделившейся дисперсионной среды в мерную посуду и регистрацией результата.

Седиментационную стабильность к отделению утяжелителей определяют по разности плотностей нижней и верхней частей утяжеленной эмульсии измеренными пикнометрически в лабораторных или ареометрами в промысловых условиях. Удовлетворительными считают результаты со значениями разности плотностей не более 20  $\text{кг/м}^3$ .

Температуру вспышки  $t_b$  (в °С) обратных эмульсий и углеводородной среды определяют, как правило, в открытом тигле.

Статическое напряжение сдвига (СНС)  $\theta$  (в дПа) характеризует прочность тексотропной структуры эмульсий в состоянии покоя. Наличие определенных значений СНС в обратных эмульсиях придает им способность удерживать во взвешенном состоянии мелкодисперсные утяжелители, снижает глубину проникновения в коллектор при нахождении эмульсии против перфорированной толщины пласта или, наоборот, приводит к увеличению давления, необходимого для ее вытеснения из коллектора. При этом обратные эмульсии могут обладать СНС за счет структурирования всего объема дисперсионной среды структурообразователями или за счет образования коагуляционной структуры путем соединения глобул дисперсной фазы в агрегаты, связанные между собой в объеме дисперсионной среды. Последний вид структуры легко разрушается при течении системы или повышении температуры.

Расчет СНС проводят, как правило, через 1 мин  $\theta_1$  и 10 мин  $\theta_{10}$  выдержки эмульсии в состоянии покоя на ротационном вискозиметре СНС-2 с частотой вращения внешнего цилиндра 0,2  $\text{мин}^{-1}$  при 20 °С или при этой и более высоких (низких) температурах на вискозиметрах ВНС-3 с частотой вращения внутреннего цилиндра 0,2  $\text{мин}^{-1}$  и "Rheotest-2" для скорости сдвига внутреннего цилиндра 1,5  $\text{с}^{-1}$ . Значения СНС рассчитывают по



$$\theta_1(\theta_{10}) = K\alpha, \quad (17)$$

где  $\theta_1(\theta_{10})$  - статическое напряжение сдвига эмульсии, дПа;  $K$  - постоянная прибора;  $\alpha$  - считываемое число делений на лимбе или шкале прибора.

С целью определения предельного для данной системы СНС ее выдерживают в покое более длительное время и по выполаживанию кривых в координатах СНС - время судят о достижении максимальных значений СНС. Обратные эмульсии со структурно-механическими свойствами коагуляционной природы обладают быстроформирующейся предельной структурой (в пределах десятков минут).

Условная вязкость  $T$  (в с) характеризует гидравлическое сопротивление эмульсии прокачиванию. Различают условную вязкость, измеренную на малой воронке по времени истечения 100 см<sup>3</sup> эмульсии из залитых в воронку 200 см<sup>3</sup> ( $T_{100}$ ) и условную вязкость, измеренную на большой воронке (вискозиметр полевой ВП-5) по времени истечения 500 см<sup>3</sup> эмульсии из залитых в воронку 700 см<sup>3</sup> ( $T_{500}$ ). В лабораторных условиях пользуются, как правило, малой, а в промышленных - большой воронкой. Перед измерениями эмульсии нужно термостатировать до 20 °С, а также через специальную металлическую сетку отделять крупнодисперсные частицы минеральных наполнителей или выбуренной породы, если они присутствуют в измеряемой системе. Время истечения регистрируют секундомером.

Реологические параметры обратных эмульсий чаще всего измеряют и рассчитывают на ротационных вискозиметрах ВНС-3 и "Rheotest-2". Для расчетов определяют зависимости касательного напряжения сдвига  $\tau$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  и на графике строят кривую текучести. Измерения проводят как в прямом (при повышении градиента сдвига), так и в обратном (при снижении градиента сдвига) направлениях, а для расчетов берут средние значения. Температура эмульсии при измерениях должна быть строго фиксируемой, что обеспечивается специальной камерой приборов, соединенной с ультратермостатом. После предварительного термостатирования в течение 5 мин включают максимальную для данного прибора скорость вращения внутреннего цилиндра и систему перемешивания в течение 5 мин, а затем проводят измерения.

Предельное динамическое напряжение сдвига  $\tau_0$  (в Па) характеризует прочность структурной сетки в эмульсии, которую следует разрушить для обеспечения течения эмульсии в начальный момент времени, и свидетельствует о степени отклонения данной системы от ньютоновской жидкости. Значения  $\tau_0$  снижаются по мере стабилизации обратных эмульсий ПАВ и возрастают при увеличении их объемного водосодержания. Расчет проводят по формуле

$$\tau_0 = K\alpha_0, \quad (18)$$

где  $\alpha_0$  - значение, отсекаемое кривой текучести на оси ординат.

Пластическая вязкость  $\eta_{пл}$  (в Па·с) характеризует вязкостное сопротивление течению эмульсии

$$\eta_{пл} = K(\alpha - \alpha_0)f, \quad (19)$$

где  $f$  - расчетный фактор, приведенный в паспорте прибора.

Эффективная вязкость  $\eta_s$  (в Па·с) характеризует сумму вязкостного и прочностного сопротивления течению эмульсии. Она возрастает при увеличении объемного водосодержания обратных эмульсий и снижается с повышением касательных напряжений, прикладываемых к системе. При работе на приборе ВНС-3 эффективную вязкость рассчитывают по формуле

$$\eta_s = B \frac{\alpha}{n}, \quad (20)$$

где  $B$  - константа прибора, приведенная в паспорте;  $n$  - частота вращения внутреннего цилиндра прибора.

При работе на приборе "Rheotest-2" эффективную вязкость рассчитывают по формуле

$$\eta_s = \frac{\tau_r}{\dot{\gamma}}, \quad (21)$$

$$\tau_r = K\alpha \quad (22)$$

Относительная вязкость эмульсий  $\eta_{отн}$  - безразмерная величина, которую рассчитывают по формуле (8).

Относительную вязкость эмульсий измеряют для установления приращения ее эффективной вязкости при воздействии на систему избыточного давления. В этом случае относительную вязкость рассчитывают по формуле

$$\eta_{отн(p)} = \frac{\eta_s(p)}{\eta_s}, \quad (23)$$

где  $\eta_s(p)$  - эффективная вязкость обратной эмульсии при регистрируемом избыточном давлении.

Фильтрация обратных эмульсий  $\Phi$  (в см<sup>3</sup>) характеризуется объемом жидкости, отфильтровавшейся из эмульсии при определенном перепаде давления и температуре через бумажный (картонный) или керамический фильтр за 30 мин.

В обычных условиях статическую фильтрацию измеряют на приборе ВМ-6 при перепаде давления 0,1 МПа через два бумажных фильтра, предварительно смоченных дизельным топливом и



отжатых от его остатков. Перед определением обратная эмульсия должна быть вакуумирована или подвергнута естественному разгазированию на воздухе в течение 24 ч.

Для определения статической и динамической фильтрации при температурах от 20 до 200 °С и перепадах давления от 0,1 до 5 МПа используют фильтр-пресс ПФП-200 конструкции ВНИИБТ.

Как установлено Б.В. Касперским и другими исследователями, увеличение перепада давления свыше 2-3 МПа практически не влияет на скорость фильтрации жидкостей, особенно при содержании в них мелкодисперсных твердых утяжелителей. Последнее связано с предельным уплотнением фильтрационной корки, создаваемой ими на фильтрационной поверхности. Ввиду этого, в отечественной лабораторной практике фильтрацию обратных эмульсий на приборе ПФП-200, как правило, исследуют при перепаде давления 2,5 МПа.

После замера фильтрации отдельно исследуют состав фильтрата на содержание в нем углеводородной среды, эмульсии и свободной водной фазы. При сравнительных условиях испытаний и наличии в составе фильтрата стабильной обратной эмульсии его могут измерить на электростабильность.

**Термостабильность** – устойчивость обратных эмульсий к воздействию повышенных температур может быть оценена путем их выдержки в течение 5-6 ч при заданной температуре с последующим качественным и количественным анализом свойств. Для этой цели используют металлические лабораторные автоклавы.

Более полную информацию о термостабильности эмульсий дает их одновременный прогрев с измерением электростабильности. В этом случае используют как специальные приборы, например, термозлектропробойник ТЭП-Д конструкции ВНИИБТ, так и лабораторные автоклавы, например, конструкции УкрГипроНИИнефть, или фильтрпресс ПФП-200 с введенными в них электродами прибора по измерению электростабильности.

Например, ТЭП-Д позволяет контролировать изменения электростабильности обратных эмульсий как в статических, так и в динамических условиях в цикле "нагревание – охлаждение" до 220 °С и давлении до 5 МПа при скорости их нагрева 1,5-2 °С/мин. Он пригоден для работы в лабораторных и промышленных условиях. Вместимость автоклава составляет 10 см<sup>3</sup>.

Наиболее точную информацию о термостабильности эмульсий дает параллельная оценка степени ее агрегативной устойчивости – электростабильности при данной температуре с величиной фильтрации и качественным составом фильтрата.

Содержание одной фазы в обратных эмульсиях может быть определено в лабораторных условиях на приборе Дина – Старка по ГОСТ 1594-69, а также с использованием специального индикатора водосодержания ИВ-1 конструкции УкрГипроНИПИ-

нефть. Он представляет собой металлический разъемный автоклав массой около 2,5 кг, который пригоден и для работы в промышленных условиях. Принцип работы ИВ-1 основан на смешивании в полости прибора пробы исследуемой обратной эмульсии объемом 11 см<sup>3</sup> с карбидом кальция с возникновением избыточного давления, которое регистрируется манометром. Время одного измерения составляет 15-30 мин при объемном водосодержании обратной эмульсии 8-90 %. В комплект прибора входит 50 порций порошкообразного карбида кальция.

Устойчивость обратных эмульсий к воздействию пониженных температур оценивают после их выдержки в статических условиях в любой морозильной камере (или в естественных условиях) при заданной температуре, а также в среде жидкого азота с ацетоном (с использованием сосуда Дьюара). Температуру внутри эмульсии регистрируют ртутным термометром. Параметры эмульсии измеряют как до, так и после охлаждения с последующим разогревом на водяной бане до 20 °С при скорости подъема температуры 10 °С/мин.

При необходимости могут быть оценены значения таких параметров обратных эмульсий как химический состав водной фазы и ее активность, содержание и состав твердой фазы, газосодержание, анилиновая точка углеводородной среды и некоторые другие, которые представляют меньший практический интерес и достаточно хорошо изложены в работе [23].

#### ВЛИЯНИЕ ВИДА И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭМУЛЬГАТОРОВ НА СВОЙСТВА ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Основная задача исследователей, занимающихся разработкой составов обратных эмульсий, – правильный выбор эмульгаторов или их композиций с другими ПАВ для стабилизации эмульсий и регулирования их целевых или побочных технологических свойств.

Подбор таких композиций, оценка их коллоидно-химических и технологических свойств, а также установление закономерностей влияния на свойства обратных эмульсий должны осуществляться как на основе выработанных научных представлений, так и на основе экспериментальных данных.

Снижение межфазного натяжения на границе раздела: углеводородный раствор ПАВ – водная фаза – одно из основных условий в подборе таких ПАВ с целью получения стабильных обратных эмульсий-формулы (1), (3). Однако оно не должно являться самоцелью для исследователей при выборе эффективных стабилизаторов обратных эмульсий и рассматриваться обособленно от других физико-химических факторов.



Достичь низкого межфазного натяжения можно несколькими путями, но ориентиром при этом должны служить изменения, происходящие в адсорбционных слоях ПАВ. Знание этих изменений и их правильное использование в целях регулирования стабильности обратных эмульсий – наиболее оптимальный путь подбора ПАВ, их смесей и состава фаз эмульсии.

Для наглядности можно разобрать ряд случаев регулирования межфазного натяжения маслорастворимых ПАВ и его взаимосвязи со стабильностью обратных эмульсий, в частности, термостабильностью и фильтрацией, имеющими важное практическое значение.

1. Выбор эмульгатора с таким химическим строением, которое обеспечивает межфазное натяжение на границе: углеводородный раствор ПАВ – водная фаза. Это могут быть маслорастворимые ПАВ с длиной радикала в 14–17 атомов углерода и функциональными группами с высокой адгезией к водной фазе. Углеводородные цепи их, как правило, ненасыщенного характера или содержат ароматические кольца. Эти ПАВ отличаются значительной посадочной площадью и высокой подвижностью в составе межфазного слоя, а также повышенная степень диспергируемости в дистиллированной воде. К таким эмульгаторам относятся металлические мыла маслорастворимых сульфокислот, пентол, ОП–4 триэтаноламиновые мыла олеиновой кислоты или таллового масла, эмульта, нефтехим–1. Однако термостабильность обратных эмульсий на их основе невысока и не превышает, как правило 80 °С, а фильтрация довольно значительна. При нормальной температуре такие эмульсии практически беспрепятственно проходят через бумажные фильтры. Это объясняется высокими пластичными свойствами межфазных слоев ПАВ, малым размером глобул и быстрой вторичной адсорбцией эмульгаторов на разрушающихся во время прохождения через фильтр водных глобулах. В условиях повышенных температур в составе фильтрата присутствует свободная водная фаза из-за нарушения целостности межфазных адсорбционных слоев эмульгаторов и коалесценции водных глобул. Этот случай свидетельствует о нарушении корреляции между межфазным натяжением и стабилизирующими свойствами ПАВ в составе обратных эмульсий.

2. Введение в состав маслорастворимого эмульгатора, его углеводородного раствора или водную фазу детергента, например, спирта, который усиливает сродство ПАВ к водной фазе, снижает его ККМ, способствует улучшению молекулярной диффузии через межфазную границу и разжижает адсорбционный слой. Такой путь регулирования межфазного натяжения, как правило, используют при составлении композиций микроэмульсий. Обратные же эмульсии, по данным Б.А. Рашкован, будут повышать свою дисперсность лишь на этапе получения. Однако в дальнейшем их агрегативная стабильность будет резко снижаться во

времени, особенно при повышении температуры в системе.

3. Резкое снижение межфазного натяжения до десятых долей миллиньютонов на метр путем проведения химической реакции на межфазной границе между высшими карбоновыми кислотами или продуктами их содержащими и водными растворами щелочных агентов (метод "in situ"). В этом случае определяющую роль играет состав водной фазы. Использование пресной воды с растворенными в ней гидроокисями щелочных металлов приведет к получению водорастворимого эмульгатора, который будет стабилизировать прямую, а не обратную эмульсию. Если же в качестве щелочных агентов использовать оксиды щелочноземельных металлов или гидрооксиды щелочных металлов, растворенные в минерализованной воде, то будет идти процесс образования мыл многовалентных металлов и высших карбоновых кислот, которые служат эффективными стабилизаторами обратной эмульсии. В этом случае, в отличие от двух предыдущих, в определенном интервале значений pH будет соблюдаться корреляция между межфазным натяжением и стабильностью обратных эмульсий, а также их фильтрационными потерями как в обычных условиях, так и при повышении температуры в системе.

Например, по данным А.И. Пенькова с соавторами, термостабильность обратных эмульсий, стабилизированных предварительно полученными кальциевыми мылами кубового остатка СЖК или СМАД–1, значительно уступает таковой для случая отдельного ввода в состав эмульсий кубового остатка СЖК или СМАД–1 и оксида кальция. При этом термостабильность эмульсий дополнительно возрастает при переходе от пресной воды к раствору хлористого натрия и, особенно, хлористого кальция, используемых в качестве дисперсной фазы.

4. Замена углеводородной среды, представленной ароматическими углеводородами, через нафтеновые на парафиновые и увеличение степени минерализации водной фазы, особенно солями многовалентных металлов, также вызывает резкое снижение межфазного натяжения маслорастворимых ПАВ за счет усиления степени их адсорбции на границу раздела фаз и упорядочения адсорбционного слоя. При этом тоже будет иметь место корреляционная зависимость межфазной активности эмульгаторов со значениями термостабильности и фильтрации обратных эмульсий, полученных на основе этих эмульгаторов.

Два последних пути регулирования поверхностно-активных и стабилизирующих свойств эмульгаторов наиболее эффективны и легко реализуемы как в лабораторных, так и в промышленных условиях при разработке и получении обратных эмульсий.

Установление оптимальной концентрации и оценка влияния одного эмульгатора на свойства обратных эмульсий, как правило, не представляет трудностей, а вопрос подбора композиции ПАВ (эмульгатор, стабилизатор, структурообразователь и др.)



и анализ их взаимного влияния в составе эмульсий имеет определенные сложности.

Рассмотрим конкретные примеры влияния вида и концентрации ПАВ, выбранных в качестве стабилизаторов и регуляторов технологических свойств обратных эмульсий, для ряда реагентов, которые используют в нефтяной промышленности.

Наиболее широко в нефтепромысловой практике используют эмульгатор ЭС-2, разработанный в Отделении нефтехимии ИнФОУ АН УССР совместно с институтом ТатНИПИнефть. Он служит продуктом амидирования кубового остатка СЖК декстрином при 125–130 °С и мольном соотношении компонентов реакционной смеси 2:1 соответственно.

Согласно нашим экспериментальным данным и данным ряда исследователей (Э.Г. Кистер, И.З. Файнштейн, В.П. Городнов), именно двухкратный избыток высокомолекулярных карбоновых кислот по отношению к аминокомпоненту в таких реакциях придает получаемым комбинированным эмульгаторам оптимальную сбалансированность кислотно-основных свойств и является наиболее приемлемым.

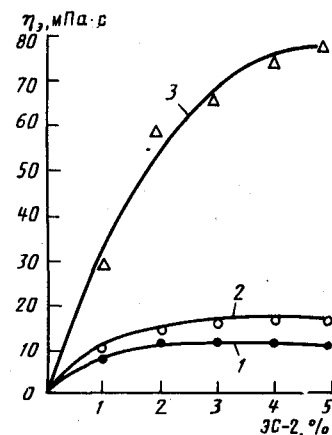
Согласно экспериментальным данным авторов практически предельная стабилизация обратных эмульсий, полученных на основе дизельного топлива и насыщенных растворов  $\text{CaCl}_2$  в течение 20 мин, достигается при объемном содержании эмульгатора в эмульсии 2; 3; 4 % и содержании водной фазы соответственно 40; 50; 60 %. Вместе с тем при повышении содержания ЭС-2 более 2 % наблюдается устойчивая тенденция к снижению СНС у эмульсий с любым водосодержанием.

Повышение содержания ЭС-2 в составе эмульсий вызывает интенсивный рост вязкостных показателей лишь в первый момент с достижением предельных, для данной системы, значений при последующем возрастании содержания эмульгатора (рис. 12), или даже их снижение. Например, факт снижения условной вязкости и СНС обратных эмульсий при увеличении содержания эмульгатора СМАД-1 выше 8 % отмечен в исследованиях Н.И. Крысина. Поэтому следует учитывать, что чем большей поверхностной активностью обладает эмульгатор, тем при более низких содержаниях наступает стабилизация или снижение структурно-реологических свойств у обратных эмульсий, стабилизированных этими эмульгаторами.

Объяснить данное явление можно асимптотическим снижением межфазного натяжения при увеличении содержания эмульгаторов и, как следствие, возрастанием общей поверхности раздела в эмульсии. При минимальном, для данной границы раздела, межфазном натяжении происходит предельное насыщение адсорбционного слоя молекулами эмульгатора и устанавливается равное гидродинамическое взаимодействие между глобулами водной фазы в эмульсии.

Рис.12. Зависимость эффективной вязкости обратных эмульсий на основе дизельного топлива от объемного содержания ЭС-2 при 3 разном водосодержании (3 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CaCl}_2$ ):

1 - 40 %; 2 - 50 %; 3 - 60 %



Установлено, что в обратных эмульсиях, стабилизированных равными массовыми количествами активной основы ряда эмульгаторов с кислотными (тарин) и кислотно-основными (ЭС-2, нефтехим-1, эмультал) свойствами, наблюдается симбатное увеличение их эффективной вязкости в случае повышения степени минерализации водной фазы и кислотности эмульгаторов (рис. 13). Особенно четко это проявляется по мере возрастания концентрации эмульгаторов, например ЭС-2 (рис. 14).

Так, процент прироста значений эффективной вязкости обратных эмульсий в ряду объемного содержания ЭС-2 от 0,5 до 4 % изменяется со 140 до 288 при переходе от дистиллированной воды до 5 моль/дм<sup>3</sup> раствора  $\text{CaCl}_2$  соответственно. Это — результат прохождения ряда процессов в составе межфазного адсорбционного слоя.

Литературные данные свидетельствуют о том, что чем выше объемное водосодержание в эмульсиях, тем значительнее влияние содержания эмульгатора на их эффективную вязкость.

Это подтверждают наши экспериментальные данные. Так, процент прироста значений эффективной вязкости при увеличении содержания ЭС-2 от 1 до 5 % повышается со 114 до 243 для эмульсий с водосодержанием 40 и 60 % соответственно (см. рис. 13). Это, очевидно, вызвано как увеличением общей поверхности раздела в системе, так и более существенной иммобилизацией утончающихся прослоек дисперсионной среды эмульсий и избыточным числом молекул эмульгатора в ней.

С увеличением объемного содержания ЭС-2 в составе эмульсий до 3–4 %, а также при возрастании степени минерализации водной фазы, их фильтрационные потери снижаются и приобретают минимальные для каждого состава значения (рис. 15). Визуальные наблюдения показывают также, что в составе фильтрата



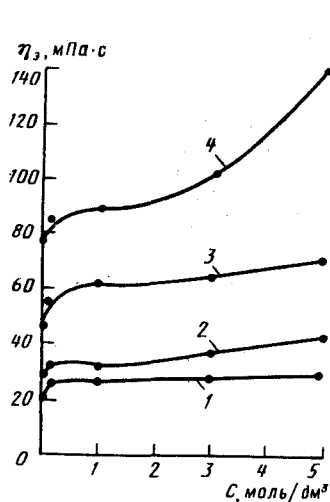


Рис.13. Зависимость эффективной вязкости обратных эмульсий, стабилизированных различными эмульгаторами, от концентрации  $\text{CaCl}_2$  в водной фазе:  
1 - эмультал (1%); 2 - ЭС-2 (2%);  
3 - нефтехим-1 (2,5%); 4 - тарин (2%)

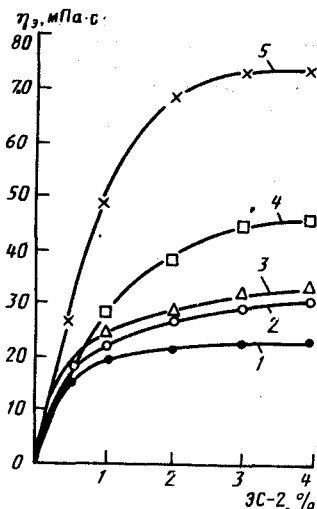


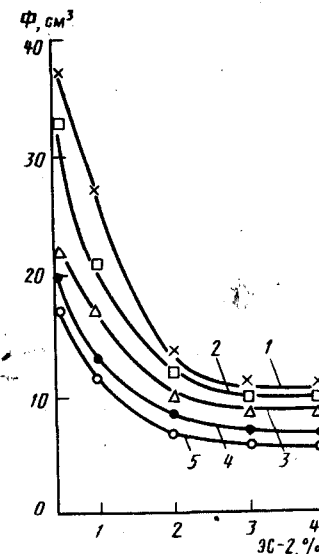
Рис.14. Зависимость эффективной вязкости обратных эмульсий на основе дизельного топлива от объемного содержания ЭС-2 при различной степени минерализации водной фазы моль/дм³:  
1 - дистиллированная вода; 2 - 0,1;  
3 - 1; 4 - 3; 5 - 5

постепенно исчезают следы свободной водной фазы, которая появляется в результате разрушения предельно незащищенных эмульгатором водных глобул при прохождении эмульсии через мелкопористый фильтр.

Электростабильность обратных эмульсий - параметр, который позволяет косвенно судить об их агрегативной устойчивости. В частности, он коррелирует с прочностью межфазных адсорбционных слоев вокруг глобул водной фазы, а также с расстоянием между ними. Ввиду этого правомочно использовать данный параметр при оценке зависимости стабильности обратных эмульсий от концентрации конкретного эмульгатора, а также времени их приготовления. Нами установлено, что при увеличении объемного содержания ЭС-2 максимальные значения электростабильности для эмульсий с водосодержанием 40-60 % достигаются при содержании эмульгатора 2-4 % соответственно. С повышением объемного водосодержания эмульсий, возрастает и концентрация ЭС-2, необходимая для достижения предельного значения этого параметра при данных условиях получения эмульсий. Это связано с полным насыщением молекулами адсорбционного слоя вокруг глобул водной фазы.

Рис.15. Зависимость фильтрации обратных эмульсий на основе дизельного топлива от объемного содержания ЭС-2 при различной степени минерализации водной фазы, моль/дм³:

1 - дистиллированная вода; 2 - 0,1; 3 - 1;  
4 - 3; 5 - 5



Возрастание концентрации эмульгирующего агента в системе до определенного предела способствует снижению времени ее приготовления при прочих равных условиях. Это объясняется асимптотическим характером снижения межфазного натяжения на границе раздела углеводородного раствора ПАВ с водной фазой и сокращением времени заполнения межфазных адсорбционных слоев вокруг глобул водной фазы из более концентрированных растворов эмульгатора.

Как следует из показанных на рис. 16 кривых, в ряду увеличения содержания ЭС-2 в эмульсиях время их приготовления сокращается, а электростабильность имеет более высокие абсолютные значения. При этом отмечена также устойчивая тенденция к приросту абсолютных значений электростабильности после окончания приготовления эмульсий и выдержки в течение 24 ч. Так, эмульсия, стабилизированная 1 % ЭС-2, повышает электростабильность в этих условиях на 20 В, 2-3 % - на 50 В и 4 % - на 130 В. По-видимому, это следствие нахождения в объеме эмульсии возрастающего резервного количества эмульгатора и его продолжающейся во времени адсорбции на границу раздела фаз.

Значительный рост электростабильности наблюдается в ряду увеличения содержания ЭС-2 при возрастании степени минерализации водной фазы (рис. 17). Аналогичные зависимости получены авторами для других эмульгаторов.

Эти экспериментальные данные позволяют сделать вывод о



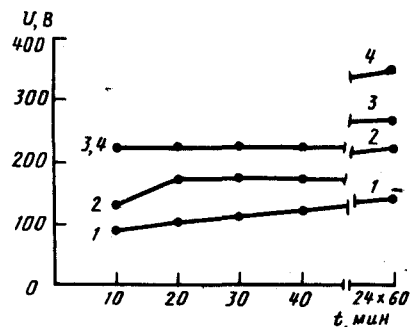


Рис.16. Зависимость электро-стабильности обратных эмульсий на основе дизельного топлива от времени диспергирования при различном содержании ЭС-2: 1 - 1%; 2 - 2%; 3 - 3%; 4 - 4 %

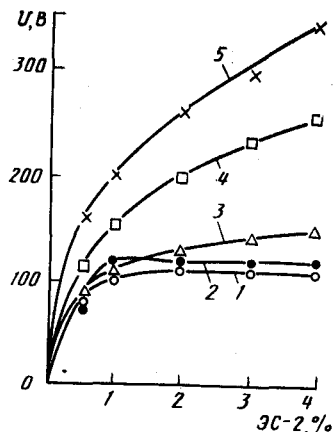


Рис.17. Зависимость электро-стабильности обратных эмульсий на основе дизельного топлива от объемного содержания ЭС-2 при различной степени минерализации водной фазы, моль/дм<sup>3</sup>: 1 - дистиллированная вода; 2 - 0,1; 3 - 1; 4 - 3; 5 - 5

том, что содержание эмульгаторов влияет на свойства обратных эмульсий в тем большей степени, чем выше степень ее минерализации. Объясняется данный факт также увеличением степени дисперсности эмульсий, насыщением и упрочнением межфазных слоев молекулами эмульгатора.

Обобщая изложенное, можно заключить, что содержание эмульгаторов, необходимое для стабилизации обратных эмульсий, может быть снижено на практике при увеличении степени минерализации водной фазы и снижении ее объемного содержания в системе.

Исследования обратных эмульсий, стабилизированных промышленно выпускаемым эмульгатором тарин, свидетельствуют о том, что эмульсии, приготовленные на основе дизельного топлива, характеризуются высокими значениями структурно-реологических параметров (табл. 4).

Это объясняется недостаточными стабилизирующими свойствами тарина и образованием в эмульсиях коагуляционной структуры. Использование нефти взамен дизельного топлива снижает значения СНС за счет дополнительного бронирования водных глобул стабилизирующими компонентами из состава нефти (табл. 4, пп. 6-7). Глиноёмкость таких эмульсий очень низкая ввиду отсутствия в составе эмульгатора азотсодержащих компонентов, что не позволяет их использовать в качестве бурового раствора.

Таблица 4  
Свойства обратных эмульсий, стабилизированных эмульгатором тарин

№ п/п	Объемное содержание тарина, %	U, В	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа	T <sub>100</sub> , с	$\eta_s$ , мПа·с	Отделение углеводородной среды, %
1	0,5	180	3	7	17	60,5	12,7
2	1	210	6	11	22,8	77,3	3,7
3	2	330	14	36	46	100,5	1,8
4	4	420	95	181	Капает	191,2	0
5	6	480	155	238	Не течет	247,2	0
6	1	330	2	2	104	345,6	0
7	2	390	6	6	266,6	339,2	0

Примечание. 1. Эмульсии п.п.1-5 на основе дизельного топлива, а п.п.6-7 - на основе нефти Кокуйского месторождения (ПО "Пермнефть"). 2. Водная фаза эмульсии - 3 моль/дм<sup>3</sup>CaCl<sub>2</sub>.

В настоящее время обратные эмульсии, стабилизированные эмульгатором тарин, используют в качестве жидкости глушения скважин на месторождениях ПО "Коминнефть" с пластовой температурой до 60 °С.

Эмульгатор нефтехим-1 позволяет получать обратные эмульсии со свойствами, удовлетворяющими условиям бурения скважин и технологическим процессам добычи нефти (табл. 5).

Такая эмульсия успешно прошла испытания при вскрытии продуктивных пластов в процессе бурения в ВПО "Астраханьгазпром", а также для глушения скважин на месторождениях Главтюменнефтегаза.

Ряд эмульгаторов, используемых для получения обратных эмульсий в производственных условиях, применяют в комбинации с другими ПАВ, выполняющими различные функции (эмультал + СМАД-1; эмультал + высокоокисленный битум; нефтехим-1 + СМАД-1; кубовый остаток СЖК + ГКЖ-10 и др.).

Таблица 5  
Свойства обратных эмульсий на основе дизельного топлива, стабилизированных эмульгатором нефтехим-1

Объемное содержание нефтехим-1, %	U, В	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа	T <sub>100</sub> , с	$\eta_s$ , мПа·с	Глиноёмкость, %
0,625	145	4	4	13,8	49,7	10
1,25	200	7	7	14,2	60,5	20
2,5	580	6	6	15,3	64,8	30
5	>600	6	6	16,4	73,2	60



Таблица 6

Свойства обратных эмульсий на основе дизельного топлива и  $\text{CaCl}_2$   
[3 моль/дм<sup>3</sup>], стабилизированных сочетанием эмультал + СМАД-1  
(в/м - 60/40).

№ п/п	Объемное содержание реагентов, %		рН водной фазы	Параметры					
	Эмульгатор	СМАД-1		U, В	$\eta_{\text{пл}}, \text{мПа} \cdot \text{с}$	$\tau_0, \text{дПа}$	$\theta_1, \text{дПа}$	$\theta_{10}, \text{дПа}$	$T_{500}$
1	0,2	-	7	50	34	13	5	5	-
2	1	-	7	260	44	29	4	4	-
3	2	-	7	420	40	37	5	5	-
4	-	1	7	90	105	213	25	28	-
5	-	2	7	170	114	213	50	47	-
6	-	4	7	220	138	247	74	73	-
7	0,2	4	7	150	132	244	76	73	-
8	1	4	7	280	60	39	3	3	-
9	2	4	7	540	59	52	8	8	-
10	-	4	10,2	290	-	-	1	2	120
11	0,2	4	10,2	280	-	-	23	39	60
12	1	4	10,2	270	-	-	52	92	318
13	2	4	10,2	290	-	-	51	69	155

Примечание. В последних четырех опытах для приготовления водной фазы использовался технический (чешуйчатый)  $\text{CaCl}_2$ .

На основании экспериментальных исследований, проведенных авторами, возможны следующие варианты их взаимного влияния на свойства обратных эмульсий, которые иллюстрируются данными табл. 6 для системы реагентов эмультал и СМАД-1.

1. Использование одного эмультала позволяет получать агрегативно-стабильные эмульсии в обычных условиях с низкими значениями структурно-реологических свойств при любом исследованном содержании эмульгатора (табл. 6, пп.1-3).

2. При использовании одного менее поверхностно-активного СМАД-1 (межфазное натяжение 1%-го раствора в дизельном топливе на границе с пресной водой составляет около 20 мН/м, а 0,4%-го раствора эмультала в аналогичных условиях - 2,5 мН/м) образуются обратные эмульсии с более низкой агрегативной стабильностью в обычных условиях, но, как следствие, с более высокими значениями структурно-реологических свойств. Это свидетельствует о недостаточных защитных свойствах СМАД-1 по отношению к глобулам водной фазы с нейтральными значениями рН и их коагуляционным агрегированием (табл. 6, пп.4-6).

3. При совместном использовании этих реагентов, но недостаточном количестве эмультала для предельной стабилизации эмульсии, межфазный слой вокруг глобул водной фазы будет формироваться обеими ПАВ, однако свойства эмульсии будут определяться в большей степени СМАД-1 (табл. 6, п.7).

4. При достаточном количестве эмультала для стабилизации эмульсии, СМАД-1 практически не будет участвовать в процессе формирования межфазного слоя, и свойства эмульсии в большей степени будут определяться эмульталом (табл. 6, пп.8-9). При использовании щелочной водной фазы картина существенно изменяется. Так, с одним СМАД-1 (табл. 6, п.10) эмульсии практически не обладают значениями СНС, что свидетельствует об отсутствии коагуляционного агрегирования водных глобул, защищенных образовавшимися "in situ" кальциевыми мылами окисленного петролатума. Введение в такую систему эмультала (табл. 6, пп.11-12) приводит лишь к частичной его адсорбции на водных глобулах, разреженности межфазного слоя, формируемого преимущественно мылами, и росту коагуляционной структуры в эмульсиях. Дальнейшее увеличение содержания эмультала (табл. 6, п.13) уже способствует его преимущественной адсорбции на глобулах, водной фазы и снижению структурно-реологических свойств эмульсии.

Несмотря на некоторые сложности в регулировании свойств такой эмульсии, наличие комбинации эмульгаторов придает ей более широкий спектр регулируемых свойств, а сочетание ПАВ с основными и кислотными свойствами - универсальные гидрофобизирующие свойства по отношению к различным минеральным наполнителям, что учитывают в практической работе с составами обратных эмульсий на основе этих реагентов.



Таблица 7

Свойства обратных эмульсий на основе дизельного топлива и 3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> (pH=7), стабилизированных ЭС-2 и битумным структурообразователем (соотношение фаз в/м - 50/50)

№ п/п	Объемное содержание реагентов, %		U, В	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа
	ЭС-2	Битумный структурообразователь					
1	2	-	270	33	18	3	3
2	2	0,5	340	41	39	20	23
3	2	1	370	49	57	25	25
4	2	1,5	390	42	51	25	25
5	2	2,0	480	64	63	28	32
6	1	0,5	260	42	36	18	21
7	3	0,5	390	52	48	12	15
8	4	0,5	440	56	54	12	12
9	-	1	260	67	174	10	20

Аналогично ведут себя обратные эмульсии, стабилизированные сочетанием нефтехим-1 + СМАД-1, а также ЭС-2 и битумного структурообразователя (табл. 7).

Следует отметить, что лишь эмульсии (табл. 7, пп.3-5) обладают седиментационной стабильностью по отношению к введенному в их состав бариту при температуре 100°С. Эмульсия же на основе одного высокоокисленного битума при этой температуре вообще разрушается. В этом случае значительная развитость гидрофобного радикала, способного образовывать конденсированные адсорбционные слои с высокой структурно-механической прочностью, в совокупности с низкой полярностью концевых гидрофильных групп; не обеспечивают высокой степени удержания молекул высокоокисленного битума на поверхности водных глобул эмульсии. Если при повышении температуры в среде обратных эмульсий высокополярные ПАВ стремятся перейти в водную фазу, то в аналогичных условиях слишком гидрофобные ПАВ уходят из состава межфазных слоев в объем углеводородной среды.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о чрезвычайной важности учета коллоидно-химических свойств реагентов, а также установлении закономерностей их взаимного влияния в составе обратных эмульсий.

Исследованиями Л.К. Мухина и Б.В. Касперского с соавторами установлен эффективный путь регулирования структурно-механических свойств обратных эмульсий с сохранением их термостабильности до 150°С путем дополнительного ввода в систему водорастворимых ПАВ типа ОП-10, ОП-7, сульфонола, диссолюван и других с содержанием 0,05-0,1 %.

Механизм этого процесса заключается в частичном замещении молекул маслорастворимых ПАВ, стабилизирующих глобулы водной фазы, на молекулы более поверхностно-активных водорастворимых ПАВ, с созданием на глобулах гидрофильных участков и ростом коагуляционной структуры в обратной эмульсии. При этом водорастворимые ПАВ должны вводить в состав готовой эмульсии, а не в ее водную фазу, а их дозировка должна быть строго определенной для предотвращения возможности обращения фаз эмульсии.

К сожалению, ассортимент отечественных ПАВ, которые могут использоваться для получения и регулирования свойств обратных эмульсий в промышленных условиях, очень ограничен. Поэтому и данных по оценке влияния вида, концентрации и композиций ПАВ на свойства обратных эмульсий недостаточно.

Довольно значительное число исследований посвящено регулированию свойств обратных эмульсий более доступными в практическом плане мелкодисперсными добавками органической и неорганической природы.

Такие добавки можно подразделить на следующие группы.

1. Набухающие в углеводородной среде и вызывающие ее объемное структурообразование в обратных эмульсиях (органо-глина, высокоокисленный битум).

2. Вызывающие химические превращения в эмульгаторах, обладающих кислотными или кислотно-основными свойствами (СМАД-1, кубовый остаток СЖК, тарин, ЭС-2), с образованием металлических мыл высших карбоновых кислот, которые способствуют объемному структурообразованию обратных эмульсий (окиси кальция и магния, гидроокиси многоосновных металлов, ГКЖ-10, ГКЖ-11).

3. Не вызывающие химические превращения эмульгаторов, но способные модифицировать свою поверхность при контакте с ними в поверхностных условиях или в составе обратной эмульсии. В углеводородной среде такие добавки не вызывают объемного структурообразования, но поверхностно-активны на границе раздела фаз (гидрофильный мел, гидрофильный аэросил, барит, сидерит, глина).

4. Имеющие изначальную гидрофобную природу или модифицированные ПАВ в поверхностных условиях. Не набухают в углеводородах, но поверхностно-активны на границе раздела фаз (сажа, гидрофобный мел, гидрофобный аэросил, органо-гуматы, гидрофобный барит).

Однако если такой путь регулирования свойств обратных эмульсий оправдан и эффективен при их использовании в качестве промывочных жидкостей при бурении скважин, то по целому ряду причин он часто неприемлем в добыче нефти.

Так, введение в эмульсию твердых или набухающих в нефти добавок может вызвать частичную кольматацию ПЗП [21], затруднить последующее разрушение эмульсий при попадании в сис-



тему сбора и транспорта нефти, нарушить процессы подготовки нефти на УКПН. В добыче нефти наиболее эффективный путь регулирования свойств обратных эмульсий обусловлен правильным выбором вида и концентрации эмульгатора, а также количественного и качественного состава ее фаз.

На основании изучения свойств обратных эмульсий, стабилизированных эмульгаторами или их композициями, можно сделать следующие выводы.

Наиболее эффективными добавками к обратным эмульсиям, которые вызывают улучшение практически всех их технологических свойств, являются высокоокисленный битум и гидрофобная глина. Так, ввод высокоокисленного битума в обратную эмульсию на основе эмультала и СМАД-1 приводит к повышению диапазона ее практического использования с 75 до 125 °С, а ввод органоглины или получение ее в составе эмульсий при совместной добавке бентонитовой глины и катионных ПАВ типа АБДМ-хлорид – до 150 °С и выше (М.И. Липкес).

При вводе мелкодисперсных, не набухающих в углеводородной среде, добавок соблюдается общее правило, гласящее, что чем больше удельная поверхность добавки, тем интенсивнее ее влияние на свойства обратных эмульсий. Например, исследованиями А.В. Мнацканова показано, что введение в эмульсию на основе эмультала и СМАД-1 10 % гидрофильного мела ( $S_{уд} = 0,6 - 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) или 0,8 % аэросила МАС-200 ( $S_{уд} = 175 + 25 \text{ м}^2/\text{г}$ ) однозначно повышает ее термостабильность с 80 до 130 °С. По данным И.Б. Хейфеца, добавка 0,5 % МАС-200 повышает реологические свойства обратной эмульсии на такую же величину как и 20 % мела.

Комбинированный ввод добавок, вызывающих химическую модификацию основного эмульгатора (получение металлических мыл высших карбоновых кислот) с одновременным образованием свежесозданной гидроокиси многовалентных металлов (кальция, магния, железа, алюминия и др.), более предпочтителен, чем введение инертных мелкодисперсных наполнителей. Так, обратная эмульсия, стабилизированная эмульталом и СМАД-1, имеет термический диапазон практического применения до 75 °С. Введение в ее состав окиси кальция расширяет этот диапазон до 100 °С. Обратная эмульсия, стабилизированная СМАД-1 и окисью кальция, имеет удовлетворительные значения структурно-реологических свойств и фильтрации до 100 °С, а при дополнительном вводе в нее водорастворимых солей железа, способствующих образованию гидроокиси железа коллоидной степени дисперсности и железных мыл карбоновых кислот окисленного петролатума, – до 150 °С.

Ввод органогуматов в состав обратных эмульсий, например, на основе эмультала, способствует лишь повышению их термо-

стабильности до 150 °С при одновременном снижении фильтрации, не вызывая изменений в структурно-реологических свойствах.

Таким образом, удачный выбор композиции ПАВ для регулирования свойств конкретной обратной эмульсии связан с проведением целого ряда экспериментов, учитывающих, кроме вида и концентрации эмульгаторов и дополнительных реагентов, количество и состав фаз эмульсии, условия ее применения и другие факторы.

#### РОЛЬ ВОДНОЙ ФАЗЫ В СОСТАВЕ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

От количественного содержания водной фазы в обратной эмульсии зависят значения практически всех ее технологических параметров. Не менее существенно на свойства обратных эмульсий влияет и ее качественный состав.

Для приготовления обратных эмульсий в промышленных условиях используют пресные и пластовые воды, а также растворы минеральных солей (преимущественно  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ).

В первую очередь, выбор состава водной фазы диктуется условиями последующего использования обратных эмульсий. Так, регулирование плотности эмульсий может быть достигнуто увеличением объемного содержания водной фазы в их составе, а также выбором плотности соответствующих растворов минеральных солей.

В процессе бурения скважин, первичного и вторичного вскрытия, а также глушения продуктивных пластов, сложенных гидратирующимися минералами и хемогенными породами, предпочтительно использовать для приготовления обратных эмульсий высококонцентрированные водные растворы минеральных солей. При контакте таких эмульсий с гидратированными неустойчивыми к нагрузкам минералами происходят осмотические перетоки пластовой воды из состава минералов в эмульсию. Минералы при этом будут упрочняться, а водонасыщенность горной породы – снижаться.

В.Л. Михеевым с соавторами установлено, что коэффициент разупрочнения спрессованных под давлением 3,7 – 7,5 МПа образцов бентонитовых глин в среде обратной эмульсии составляет 0,9 при  $p = 20 \text{ МПа}$  в отличие от 0,6 – для насыщенного раствора хлористого кальция в аналогичных условиях. При этом саригюхский бентонит в среде насыщенного раствора хлористого кальция увлажняется до 9 %, а в среде обратной эмульсии – до 1,2–1,4 %.

По данным А.Е. Долгих с соавторами, гидратирующая способность обратных эмульсий в отношении сухой бентонитовой глины снижается с повышением минерализации их водного компонента в ряду солей:  $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2$  и не превышает 1,5 % от перво-



начального объема глин. Скорость же растворения, например, образцов бишофита (хлористый магний) в среде глинистого раствора составляет 25%/ч, в обратной эмульсии на основе пресной воды – 1,26%/ч и на основе насыщенного раствора хлористого натрия – 0,9%/ч. Аналогичная зависимость наблюдается и при растворении соляных кернов (NaCl) [23].

Минерализация, ионный состав и значения pH водной фазы также существенно влияют на свойства обратных эмульсий. Такое влияние сказывается преимущественно через химические превращения эмульгатора в составе эмульсий и изменения в составе адсорбционных слоев.

Для детального изучения данного влияния следует предварительно оценивать поведение эмульгатора с учетом его химического строения на границе раздела фаз по измерению межфазного натяжения углеводородных растворов на границе с водной фазой и стабилизирующей способности по методу П.А. Ребиндера. В целях стандартизации условий исследования следует пользоваться нормальными или молярными концентрациями водных растворов электролитов.

По мере увеличения объемной доли эмульгатора, например, ЭС-2 в дизельном топливе (рис. 18) межфазное натяжение резко снижается до точки с содержанием 1 %, а затем выходит на асимптотическую кривую. При этом чем выше степень минерализации водной фазы, например  $\text{CaCl}_2$ , тем существеннее снижение межфазного натяжения при более низких содержаниях эмульгатора.

Аналогичное снижение межфазного натяжения при увеличении минерализации водной фазы характерно для углеводородных растворов всех маслорастворимых ПАВ. В табл. 8 приведены экспериментальные данные для ряда широко используемых в нефтяной промышленности эмульгаторов, полученные при значениях pH водной фазы 7.

Анализ экспериментальных данных, приведенных на рис.19, позволяет сделать вывод, что ионный состав электролитов при их эквимольных концентрациях и нейтральных значениях pH также весьма существенно влияет на поверхностную активность углеводородных растворов эмульгаторов на границах раздела фаз. По способности к снижению межфазного натяжения в этом случае водные растворы электролитов имеют устойчивую тенденцию к расположению в ряд:  $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2$ .

Следует отметить, что измерения межфазного натяжения углеводородных растворов эмульгаторов, содержащих в своем составе высшие кислоты, очень затруднены при высоких концентрациях электролитов многовалентных металлов (3 моль/дм<sup>3</sup> и выше) и щелочных значениях pH, в отличие от растворов электролитов одновалентных металлов. Это затруднение объясняется интенсивным течением процесса образования металлических мыл

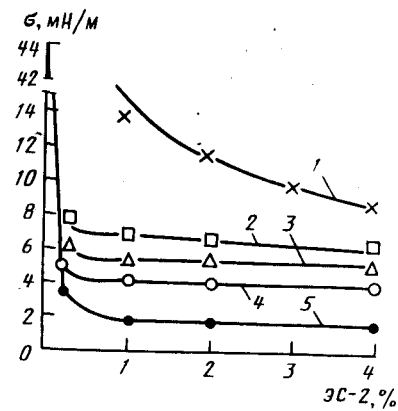


Рис.18. Зависимость межфазного натяжения от объемного содержания ЭС-2 в дизельном топливе при различной степени минерализации водной фазы, в моль/дм<sup>3</sup>: 1 – дистиллированная вода; 2 – 0,1; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5

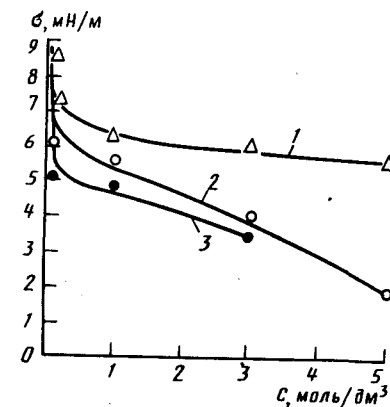


Рис.19. Зависимость межфазного натяжения 2%-ных растворов ЭС-2 в дизельном топливе от степени минерализации при различном ионном составе водной фазы: 1 – NaCl; 2 –  $\text{CaCl}_2$ ; 3 –  $\text{MgCl}_2$

карбоновых кислот с последующим их гелеобразованием на поверхности глобул водной фазы. Структурно-механические свойства этих адсорбционно-сольватных слоев в полной мере не компенсируются действием молекулярных сил водной фазы, и глобулы имеют форму, отличную от шарообразной. На отмеченный факт было указано еще в работах П.А. Ребиндера.

Приведенные экспериментальные данные могут быть объяснены протеканием в составе межфазного слоя ряда физико-химических процессов.

Т а б л и ц а 8

Влияние степени минерализации водной фазы на изменение межфазного натяжения растворов эмульгаторов в дизельном топливе

Эмульгатор	Объемное содержание эмульгатора, %	Водный раствор соли	Межфазное натяжение (мН/м) при минерализации водных растворов солей (моль/дм <sup>3</sup> )				
			0	0,1	1	3	5
Эмультал	0,4	$\text{CaCl}_2$	2,5	1,7	0,8	0,4	0,3
Нефтехим-1	2,5	$\text{CaCl}_2$	2,97	2,85	0,41	0,39	>0
ЭС-2	2	$\text{CaCl}_2$	8,6	6,9	6,8	3,7	1,7
Кубовый остаток СЖК	2	$\text{CaCl}_2$	13	11,9	9,4	7	6,7
Тарин	1	NaCl	26,9	18,8	11,5	6	4,7



1. Увеличение разности в полярности фаз по мере насыщения водной фазы электролитами вызывает рост степени адсорбции ПАВ на межфазную границу в соответствии с уравнением Гиббса (3).

2. Ионы электролитов вызывают дегидратацию гидрофильных групп ПАВ, формирующих адсорбционный слой, что способствует их более тесному сближению, уменьшению размера посадочной площадки и конденсации слоя посредством дисперсионного взаимодействия гидрофобных радикалов между собой. По своей дегидратирующей способности в водных растворах электролиты также располагаются в ряд:  $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2$ . Сюда же примыкает и имеющий место при насыщении водной фазы электролитами эффект высаливания водорастворимых ПАВ, содержащихся в составе маслорастворимых ПАВ, из объема на межфазную границу, что делает адсорбционный слой более насыщенным и прочным.

3. Заряд ионов электролитов, со знаком, противоположным заряду ионных групп ПАВ, электростатически более прочно удерживает ионы или молекулы ПАВ на границе раздела фаз, компенсируя энергию отталкивания их полярных групп между собой и десорбцию из состава межфазного слоя.

4. Наличие катионов металлов способствует протеканию обменной реакции образования металлических мыл высших карбоновых кислот, если они присутствуют в составе эмульгаторов, что, как упоминалось ранее, приводит к резкому снижению межфазного натяжения и более эффективному эмульгированию и стабилизации эмульсий.

Изменения значений pH водной фазы также вызывают довольно резкие колебания межфазной активности углеводородных растворов ПАВ, имеющих в своем составе полярные группы, способные к химическому взаимодействию с катионами или анионами электролитов. Это объясняется образованием на межфазной поверхности новых по своей химической природе соединений. Увеличение значений pH водной фазы интенсифицирует процесс образования соответствующих мыл кислотной или эфиросодержащих ПАВ. Снижение  $\text{pH} < 7$  способствует образованию соответствующих аминокислот, если ПАВ представлен азотсодержащими соединениями.

Течение данных реакций на межфазной поверхности увеличивает полярность маслорастворимых ПАВ и их взаиморастворимость в углеводородной и водной фазах. Это способствует темпу снижения межфазного натяжения.

Например, для углеводородного раствора эмульгатора ЭС-2, обладающего кислотно-основными свойствами, в составе которого содержится более 50 % свободных жирных кислот (кислотное число активной основы 50-60 мг КОН/г), на границе с водными растворами электролитов при увеличении значений pH до нейтральных

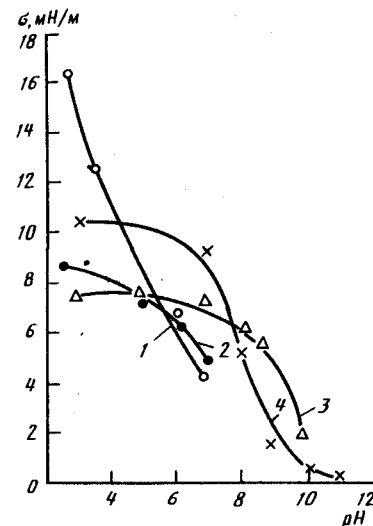


Рис.20. Зависимость межфазного натяжения 2%-ных растворов ЭС-2 в дизельном топливе от pH и ионного состава 1 моль/дм<sup>3</sup> растворов электролитов: 1 - дистиллированная вода; 2 - NaCl; 3 - CaCl<sub>2</sub>; 4 - MgCl<sub>2</sub>

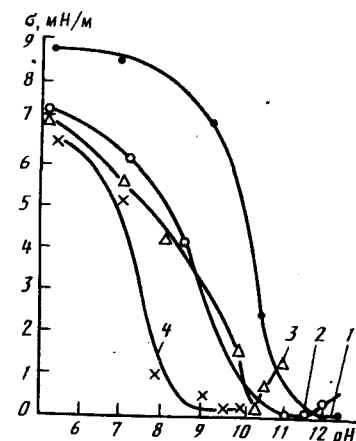


Рис.21. Зависимость межфазного натяжения 1%-ных растворов КО СЖК (1) и ЭС-2 (2;3;4) в бензоле от pH и ионного состава 3 моль/дм<sup>3</sup> растворов электролитов: 1,2 - MgCl<sub>2</sub>; 3 - CaCl<sub>2</sub>; 4 - NaCl

ральных и слабощелочных сохраняется ранее отмеченная зависимость снижения межфазного натяжения в ряду электролитов по сравнению с дистиллированной водой (рис. 20, 21). Это объясняется, в основном, дегидратирующим действием данных электролитов на полярные группы ПАВ.

При сдвиге значений pH в щелочную область зависимость межфазного натяжения углеводородных растворов ЭС-2 от ионного состава исследованных электролитов приобретает вид:  $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2$ . Данный факт объясняется снижением полярности образующихся металлических мыл и соответственно уменьшением их растворимости в водной фазе и ростом таковой в углеводородной среде.

При измерении межфазного натяжения углеводородных растворов эмульгаторов на границе раздела с водными растворами электролитов для каждого электролита может быть обнаружена оптимальная область значений pH, в которой межфазное натяжение минимально (рис. 21). Увеличение значений pH выше этого оптимума не снижает или даже приводит к росту межфазного натяжения. Последнее объясняется появлением в межфазном слое конкурирующего процесса образования мицелл,



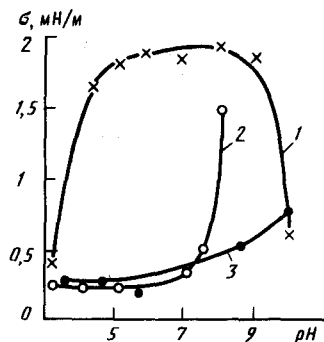


Рис. 22. Зависимость межфазного натяжения 2,5 %-ных растворов нефтехим-1 в дизельном топливе от pH и ионного состава 3 моль/дм<sup>3</sup> растворов электролитов: 1 - NaCl; 2 - MgCl<sub>2</sub>; 3 - CaCl<sub>2</sub>

которые снижают межфазное натяжение в меньшей степени, чем неассоциированные молекулы или ионы ПАВ.

В кислой области pH (рис. 21) снижение межфазного натяжения углеводородными растворами эмульгатора ЭС-2, по сравнению с углеводородными растворами КО СЖК на данных границах раздела (кривая 1), обусловлено увеличением полярности данного соединения за счет образования "in situ" комплексного соединения атома азота алкилоламидов с ионом хлора. В нейтральной и щелочной областях pH снижение межфазного натяжения в большей степени определяется ускорением обменных реакций образования металлических мыл жирных кислот на границе раздела фаз.

Увеличение же значений pH водной фазы на границе с углеводородным раствором эмульгатора нефтехим-1, обладающего более выраженными основными свойствами за счет содержания в его составе всего 30-40 % свободных карбоновых кислот (кислотное число активной основы 35-45 мг КОН/г) и более основных полиэтиленполиаминов, не вызывает снижения межфазного натяжения, а даже имеет тенденцию к его росту (рис. 22). Это подтверждает приведенные суждения об образовании в кислой области pH более поверхностно-активных соединений с атомами азота: аминосоединений, входящих в состав таких ПАВ, по сравнению с образованием металлических мыл высших карбоновых кислот. В пользу этого утверждения говорит факт повышенной диспергируемости эмульгатора нефтехим-1 минерализованных кислых средах по сравнению с нейтральными щелочными.

Использование эффекта значительного снижения межфазного натяжения углеводородных растворов эмульгаторов при увеличении минерализации и изменении значений pH водной фазы позволяет прогнозировать энергетические затраты, необходимые для получения обратных эмульсий с данным эмульгатором, относительные размеры глобул и агрегативную стабильность применительно к конкретной дисперсной фазе, выбранной для получения

Таблица 9

Минимальное необходимое время для достижения обратными эмульсиями на основе эмульгатора ЭС-2 оптимальных значений электростабильности

pH	Время приготовления (мин) эмульсий при концентрации CaCl <sub>2</sub> (моль/дм <sup>3</sup> )				
	0	0,1	1	3	5
3,6-4,06	120	90	80	70	130
7-7,1	80	70	40	30	80
10-10,5	15	15	15	10	30

эмульсий, а также расход эмульгаторов в составе эмульсий. Это подтверждается данными табл. 9.

Как следует из данных этой таблицы, лишь для эмульсий на основе 5 моль/дм<sup>3</sup> раствора CaCl<sub>2</sub> время их приготовления возрастает, что, по-видимому, обусловливается повышенной вязкостью этого раствора (4,7 мПа·с) и необходимостью дополнительных энергетических затрат на его диспергирование.

Подтверждением отрицательного влияния увеличения вязкости дисперсной фазы на время приготовления обратных эмульсий свидетельствует ход кривых, приведенных на рис. 23.

Таким образом, энергетические затраты на приготовление обратных эмульсий с дисперсной фазой, представленной насыщенными растворами солей многовалентных металлов или водными растворами полимеров с повышенной вязкостью, будут существенно увеличиваться, что необходимо учитывать в практической работе.

Устойчивость обратных эмульсий определяется скоростью коалесценции глобул дисперсной фазы, которая служит функцией

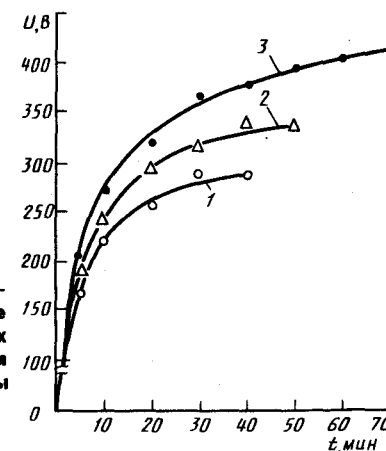


Рис. 23. Зависимость электростабильности обратных эмульсий на основе дизельного топлива, стабилизированных 2 % ЭС-2 от времени их диспергирования при различной вязкости дисперсной фазы (раствор глицерина), мПа·с 1 - 1,3; 2 - 2,5; 3 - 6



Таблица 10

Время существования элементарных капель эмульсии (в ч) на границе раздела: 2%-ный раствор ЭС-2 в дизельном топливе - водные растворы электролитов

Электролит	рН	Концентрация электролитов (моль/дм <sup>3</sup> )			
		0,1	1	3	5
NaCl	4,9-5,3	0,017	0,019	0,033	0,05
NaCl	8,2-8,6	2	1,7	3	3
NaCl	11-11,4	24	24	24	24
CaCl <sub>2</sub>	4,8-5,3	0,067	0,1	15	24
CaCl <sub>2</sub>	7,2-8	2,33	24	24	24
CaCl <sub>2</sub>	10,1-10,5	24	24	24	24
MgCl <sub>2</sub>	5,8-6,4	1,17	0,42	8	-
MgCl <sub>2</sub>	7,4-7,8	24	24	24	-
MgCl <sub>2</sub>	9,4-9,5	24	24	24	-

Примечания. 1. Время существования элементарной капли дистиллированной воды - 0,0003 ч. 2. Измерения проведены через 2 ч после формирования межфазного слоя.

прочности образованных эмульгатором межфазных адсорбционных слоев (формула 5). Предварительно устойчивость обратных эмульсий может быть оценена по времени жизни капли эмульсии на границе раздела: углеводородный раствор эмульгатора - водная фаза (метод Ребиндера).

Эти измерения позволяют также визуально наблюдать изменение структуры межфазного слоя, формирующегося вокруг глобул водной фазы, в зависимости от действия различных факторов.

Из данных, приведенных в табл. 10, видно, что время существования элементарных капель эмульсий, стабилизированных эмульгатором ЭС-2, возрастает по мере увеличения значений рН водной фазы и имеет устойчивую тенденцию к росту эквивалентных концентраций электролитов в ней. При этом время существования элементарных капель эмульсии возрастает в ряду электролитов:  $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2$  при их эквивалентных концентрациях и аналогичных значениях рН растворов по сравнению с дистиллированной водой. Эти результаты согласуются с ранее полученными данными по межфазной активности углеводородных растворов эмульгатора ЭС-2 на границе с водными растворами исследованных электролитов при значениях  $\text{pH} \leq 7$ .

Максимальная же стабильность глобул эмульсии на границе

раздела со щелочными растворами  $\text{MgCl}_2$ , по сравнению со щелочными растворами  $\text{NaCl}$ , где межфазное натяжение минимально, объясняется более плотной упаковкой образующихся магниевых димыл (см.рис. 6). По сравнению с кальциевыми димилами этому способствует меньший радиус иона магния, чем иона кальция, и большая дегидратирующая способность водных растворов его солей в отношении полярных групп ПАВ, формирующих адсорбционно-сольватные слои вокруг водных глобул.

Из литературных данных известно, что время существования элементарных капель эмульсий существенно зависит от длительности формирования межфазного слоя на жидкой границе раздела фаз. Так, время существования капли 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора  $\text{CaCl}_2$  при  $\text{pH}=7,2$  в начале формирования слоя составляет 36 мин, после 1 ч существования этого слоя - 78 мин, а через 2 ч - более 24 ч.

Отмечена устойчивая тенденция, которая свидетельствует о том, что чем выше концентрация электролитов в составе водной фазы, тем быстрее образуется межфазный слой с максимально прочной для данной границы раздела структурой. Такая же тенденция отмечается для времени формирования слоя при увеличении значений рН дисперсной фазы от кислой до щелочных.

Данный эффект объясняется ростом межфазной активности ПАВ и, как следствие, снижением времени их адсорбции на границу раздела.

Отмеченный факт зависимости прочности адсорбционных слоев от времени их формирования служит ключом к пониманию механизма увеличения стабильности обратных эмульсий во времени ("старение" эмульсий), особенно если для их приготовления используют природные нефти с высоким содержанием слабо поверхностно-активных асфальтенов и смол.

Визуальные наблюдения за состоянием межфазного адсорбционного слоя, формирующегося как на межфазной границе раздела, так и вокруг глобул водной фазы, показали, что на глобулах растворов электролитов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  при всех исследованных значениях рН он приобретает упругую ребристую структуру. Это обстоятельство служит причиной того, что капли, формирующиеся на данной границе раздела фаз, приобретают неправильную полиэдрическую форму, в отличие от шарообразной на глобулах растворов  $\text{NaCl}$  и дистиллированной воде, при всех исследованных значениях рН.

Таким образом обратные эмульсии, приготовленные на основе вод высокоминерализованных солями многовалентных металлов, могут обладать повышенными значениями СНС из-за возрастания площади контактов водных глобул между собой ввиду нарушения их шарообразной формы, что подтверждается и экспериментальными данными.



Как следует из приведенных в табл. 11 данных и показанных на рис. 17 кривых по мере увеличения эквимольных концентраций исследованных электролитов в составе водной фазы обратных эмульсий, приготовленных на основе дизельного топлива в течение 20 мин, наблюдается тенденция к росту их электростабильности. Особенно это характерно для ряда эмульсий с

Таблица 11

Влияние ионного состава и степени минерализации водной фазы на свойства обратных эмульсий, стабилизированных 2%-ным ЭС-2 (в/м - 60/40)

Минерализация, моль/дм <sup>3</sup>	Свойства эмульсий до (в числителе) и после (в знаменателе) прогрева при 85 °С в течение 5 ч					
	U, В	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа	Термоста- бильность, С
0	90	33	18	3	3	60
Электролит NaCl						
0,1	$\frac{100}{80}$	$\frac{62}{48}$	$\frac{38}{30}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{5}{4}$	80
1	$\frac{80}{80}$	$\frac{57}{54}$	$\frac{36}{36}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{4}{4}$	100
3	$\frac{100}{110}$	$\frac{62}{56}$	$\frac{38}{38}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$	120
5	$\frac{110}{120}$	$\frac{68}{57}$	$\frac{44}{45}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{4}{4}$	130
Электролит MgCl <sub>2</sub>						
0,1	$\frac{120}{100}$	$\frac{56}{54}$	$\frac{38}{38}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{5}{4}$	90
1	$\frac{100}{100}$	$\frac{63}{60}$	$\frac{45}{45}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{6}{6}$	120
3	$\frac{130}{130}$	$\frac{66}{72}$	$\frac{66}{57}$	$\frac{6}{7}$	$\frac{7}{8}$	150
Электролит CaCl <sub>2</sub>						
0,1	$\frac{100}{90}$	$\frac{59}{57}$	$\frac{41}{38}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{5}{4}$	90
1	$\frac{100}{100}$	$\frac{61}{54}$	$\frac{40}{45}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{5}{4}$	120
3	$\frac{190}{220}$	$\frac{78}{83}$	$\frac{63}{56}$	$\frac{10}{4}$	$\frac{15}{5}$	150
5	$\frac{270}{320}$	$\frac{121}{70}$	$\frac{154}{439}$	$\frac{57}{52}$	$\frac{66}{61}$	150

Примечание. Дистиллированная вода после прогрева при данных условиях расслаивается на две фазы.

водной фазой, представленной солями двухвалентных металлов кальция и магния. По мере насыщения водной фазы электролитами отмечается устойчивая тенденция к росту структурно-реологических показателей у эмульсий на основе растворов NaCl и рост этих показателей для эмульсий на основе CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub> с одновременным увеличением их термостабильности. При этом снижаются фильтрационные потери обратных эмульсий (см. рис. 15), а в составе фильтрата исчезает свободная водная фаза [7].

Аналогичное влияние степени минерализации и ионного состава водной фазы характерно для обратных эмульсий, стабилизированных любыми ПАВ, независимо от их химического строения [23].

Наблюдаемые эффекты объясняются, в первую очередь, изменениями, происходящими на границе раздела фаз эмульсий при формировании адсорбционных слоев эмульгаторами. Кроме того, введение в состав водной фазы минеральных солей повышает температуру ее фазового перехода, что положительно сказывается на термостабильности обратных эмульсий.

При получении эмульсий различного компонентного состава образуются системы с неоднозначной общей поверхностью раздела. Как дисперсность внутренней фазы, так и значения электростабильности не будут однозначными критериями их агрегативной стабильности. Более надежные качественные и количественные показатели стабильности эмульсий – изменение свойств системы во времени применительно к конкретному эмульгатору.

Руководствуясь литературными данными о том, что при одинаковом объемном и компонентном составе обратных эмульсий, эффективная вязкость и электростабильность отражают в значительной степени их дисперсный состав, была оценена зависимость изменения значений этих параметров от степени минерализации и ионного состава водной фазы.

По результатам проведенных исследований для обратных эмульсий на основе ЭС-2 (рис. 24) установлено, что интенсивно протекающий процесс коалесценции в эмульсиях с дистиллированной водой приводит к тому, что через 24 ч после их приготовления эффективная вязкость и электростабильность резко снижаются. В эмульсиях же с минерализованной водой за этот период времени эффективная вязкость даже возрастает, а электростабильность имеет тенденцию к росту, причем в тем большей степени, чем выше содержание электролитов, особенно, двухвалентных. Это обусловлено снижением скорости коалесценции и соответственно, ростом размеров агрегатов глобул водной фазы. Тенденция к росту электростабильности в этом случае наблюдается вследствие все более полного заполнения адсорбционных слоев вокруг глобул водной фазы как за счет про-



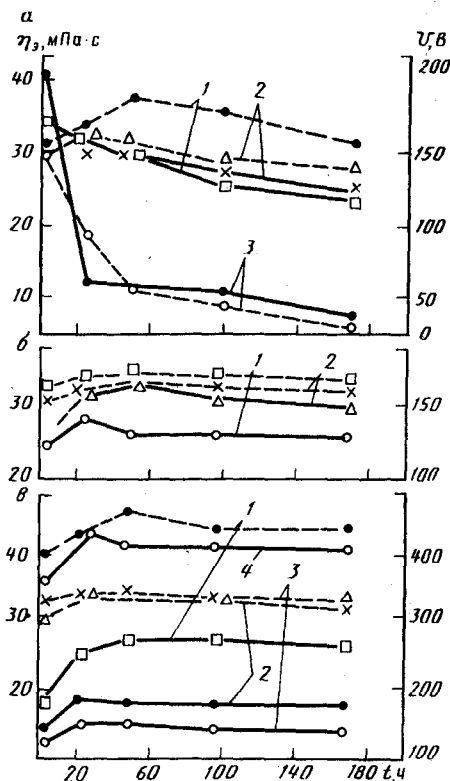


Рис.24. Изменение эффективной вязкости и электростабильности обратных эмульсий на основе дизельного топлива, стабилизированных 2%-ным ЭС-2, во времени в зависимости от степени минерализации и ионного состава водной фазы; а: 1 - 0,1 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>; 2 - 0,1 моль/дм<sup>3</sup> NaCl; 3 - дистиллированная вода; б: 1 - 1 моль/дм<sup>3</sup> NaCl, 2 - CaCl<sub>2</sub>; в: 1 - 3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>, 2 - 5 моль/дм<sup>3</sup>; 3 - 3 моль/дм<sup>3</sup>; 4 - 5 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>

долгающей во времени адсорбции эмульгатора из объема углеводородной среды, так и за счет частичного освобождения его из адсорбционных слоев коалесцирующих глобул, а также течения процесса образования металлических мыл жирных кислот на межфазной поверхности.

Ранее указывалось, что с ростом температуры прочность структуры межфазного слоя снижается, а процессы коалесценции в эмульсиях ускоряются.

Как следует из данных, представленных в табл. 11, обратные эмульсии на основе дистиллированной воды после прогрева

при температуре 85°С в течение 5 ч полностью расслаиваются на две фазы, а эмульсии на основе растворов электролитов имеют тенденцию к сохранению и, даже, повышению электростабильности и реологических свойств в тем большей степени, чем выше степень минерализации водной фазы. Это можно объяснить упрочнением межфазных слоев вокруг глобул водной фазы, происходящим в результате дополнительной адсорбции молекул эмульгатора из состава разрушившихся глобул и ускорением реакции образования металлических мыл жирных кислот, присутствующих в составе ЭС-2, что придает им дополнительную стабильность.

Изменение значений pH водной фазы отражается на межфазной активности маслорастворимых эмульгаторов. Очевидно, что это должно повлиять на состояние формируемого ими адсорбционного слоя и свойства обратных эмульсий.

Так, в кислой среде молекулы эмульгаторов, содержащие в своем составе высшие карбоновые кислоты или их мыла, будут протонироваться ионом водорода. В результате этого одноименно заряженные молекулы ПАВ в составе межфазного слоя будут взаимно отталкиваться, и он будет разжижаться. Обратные эмульсии при этом должны снизить свою агрегативную стабильность с одновременным повышением динамического и статического напряжения сдвига - коагуляционной структуры (см. табл. 6).

Для азотсодержащих эмульгаторов характерно образование более поверхностно-активных аминокислот между атомами азота и кислотными анионами. Это также увеличивает число одноименно заряженных функциональных групп в составе таких эмульгаторов и приводит к их взаимному отталкиванию с разжижением слоя. Данный процесс снижает стабилизирующие свойства таких эмульгаторов в составе обратных эмульсий. В этом случае корреляция между снижением их межфазного натяжения на границе с кислой водной фазой и устойчивостью стабилизируемых ими эмульсий будет нарушена. Подкисление водной фазы приводит также к росту степени диспергируемости в ней азотсодержащих маслорастворимых эмульгаторов, что способствует переходу части ПАВ из их состава в водную фазу и обеднению адсорбционного слоя.

В щелочной среде более интенсивно протекают реакции образования металлических мыл высших карбоновых кислот и их предпочтительная адсорбция на границе раздела фаз с образованием более прочного слоя, чем при кислых и нейтральных значениях pH водной фазы. С солями двухвалентных металлов при повышении значений pH наблюдается также образование гидрооксидов коллоидной степени дисперсности. Модифицированные молекулами ПАВ из состава эмульгаторов гидрооксиды



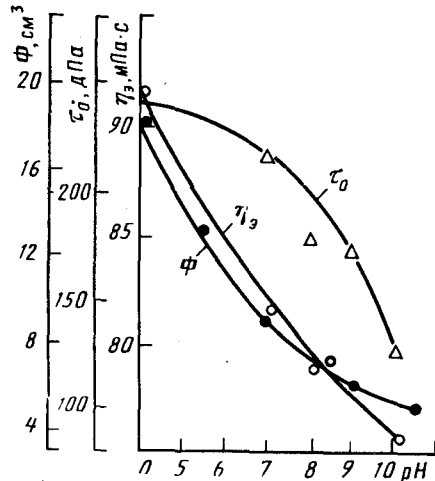


Рис.25. Зависимость динамического напряжения сдвига, эффективной вязкости и фильтрации обратных эмульсий на основе дизельного топлива, стабилизированных 2%-ным ЭС-2, от pH растворов  $\text{CaCl}_2$  (3 моль/дм³)

металлов могут входить в состав межфазного адсорбционного слоя, что должно придавать обратным эмульсиям дополнительную стабильность.

Свежеосажденные гидрооксиды многовалентных металлов по М.Е. Шишниншвили имеют частицы округлой формы размерами от 0,01 до 0,46 мкм, что значительно меньше размеров водных глобул в эмульсиях и способствует их эффективному бронированию.

Эти эмпирические предпосылки подтверждают данные по измерению фильтрации обратных эмульсий (рис. 25). Следует добавить, что в кислой области значений pH растворов  $\text{CaCl}_2$  фильтрат обратных эмульсий, как правило, содержит следы свободной водной фазы. Это свидетельствует о недостаточной стабильности адсорбционных слоев вокруг глобул водной фазы. При нейтральных и щелочных значениях pH фильтрация эмульсий существенно снижается, а фильтрат представлен стабильной эмульсией или углеводородной средой.

По данным Г.А. Ильина и И.И. Мельникова, обратная эмульсия на основе дизельного топлива, стабилизированная сочетанием эмульгатора (4 %) и СМАД-1 (4 %), а в качестве дисперсной фазы содержащая 5–10%-ный водный раствор мелкодисперсного гидрооксида алюминия (70 %), отличается нулевыми значениями фильтрации и устойчивостью до 170 °С против термостабильности 80 °С для аналогичной эмульсии, приготовленной на основе минерализованной воды без гидрооксида алюминия.

Из данных табл. 12, 13 следует, что максимальные значения электроустойчивости для исследованных составов эмульсий на основе кислотно-основного эмульгатора ЭС-2 и кислотных СМАД-1 и тарин наблюдаются, как правило, при нейтральных и щелочных значениях pH водной фазы.

Заслуживает внимания факт снижения структурно-механических свойств обратных эмульсий ( $\tau_0$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_{10}$ ), приготовленных на основе минерализованной водной фазы, при возрастании pH и тенденция к их росту для эмульсий на основе дистиллированной воды. Это характерно как для эмульсий, приготовленных как на основе нефти (табл. 14), так и на основе дизельного топлива.

Более высокие значения СНС (табл. 12), динамического напряжения сдвига (табл. 12–13, рис. 26, кривая 1) и эффективной вязкости (рис. 26, кривая 2) обратных эмульсий при кислых значениях pH объясняются большим агрегатированием глобул водной фазы (ростом коагуляционной структуры) ввиду обеднения адсорбционного слоя молекулами эмульгатора. По мере повышения значений pH снижается межфазное натяжение в системе, упрочняется адсорбционный слой, а процесс агрегирования водных глобул замедляется.

Для обратных эмульсий на основе дистиллированной воды более высокие значения электроустойчивости и реологических параметров с ростом pH водной фазы обусловлены, очевидно, повышенной степенью ее диспергирования в прочих равных условиях, а также образованием более полярных щелочных мыл высших карбоновых кислот, которые дестабилизируют межфазные адсорбционные слои.

Например, высокие значения структурно-механических свойств обратных эмульсий, приготовленных на основе эмульгаторов СМАД-1 и тарин легко устраняются при подщелачивании водной фазы гидрооксидами щелочных металлов или оксидом кальция (см. табл. 6, 12).

Возрастание структурно-реологических свойств обратных эмульсий по мере увеличения концентрации СМАД-1 и оксида кальция в системе объясняется загущением и структурированием всего объема дисперсионной среды образующимися металлическими мылами высших карбоновых кислот в отличие от коагуляционного структурирования эмульсий при отсутствии оксида кальция.

Таким образом, рост коагуляционной структуры в обратных эмульсиях, выражаемый через динамические и статические напряжения сдвига, служит мерой агрегативной неустойчивости системы при условии ее стабилизации эмульгаторами, не вызывающими резкого структурирования углеводородной среды.

Из результатов этих исследований следует, что ионный состав, степень минерализации и значения pH водной среды – это



Таблица 12

Влияние pH водной фазы на свойства обратных эмульсий (в/м - 60/40)

Объемное содержание эмульгатора, %	СаО, %	рН водной фазы (3 моль/дм <sup>3</sup> СаСl <sub>2</sub> )	Свойства обратных эмульсий				
			U, В	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа
Эмульгатор СМАД-1							
1	-	7	140	105	213	25	28
2	-	7	260	114	213	49	47
4	-	7	340	138	247	74	73
1	0,5	Щелочная	180	60	21	3	6
2	1	То же	320	84	51	6	10
4	2	"	460	130	112	18	30
Эмульгатор тарин							
2	-	2,76	300	82	312	27	62
2	-	4,95	350	91	207	14	29
2	-	7,05	400	93	164	16	32
2	-	9,85	410	96	130	3	11

Примечание. Значение pH водной фазы в последних четырех опытах регулировали HCl и NaOH.

Таблица 13

Влияние pH водной фазы (1 моль/дм<sup>3</sup>) на свойства обратных эмульсий (в/м - 60/40), приготовленных на основе дизельного топлива и стабилизированных 2 % ЭС-2

Электролит	pH водной фазы	U, В	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа
MgCl <sub>2</sub>	5,4	100	65	48	5	6
MgCl <sub>2</sub>	7,4	100	63	41	6	6
MgCl <sub>2</sub>	9,5	140	60	39	4	5
CaCl <sub>2</sub>	5	100	56	38	7	9
CaCl <sub>2</sub>	7,8	150	61	40	4	5
CaCl <sub>2</sub>	10,4	180	60	48	2	2

эффективные регуляторы поверхностно-активных и стабилизирующих свойств эмульгаторов, а также значений основных технологических параметров обратных эмульсий. Они также свидетельствуют о важности контроля состава водной фазы при приготовлении и регулировании свойств обратных эмульсий в промышленных условиях.

Таблица 14

Влияние pH водной фазы на свойства обратных эмульсий (в/м - 50/50), приготовленных с использованием нефти Шамского месторождения и стабилизированных 2 % ЭС-2

pH водной фазы	U, В	T <sub>100</sub> , с	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа	$\Phi$ см <sup>3</sup>	Термостабильность, С
Пресная вода ( $\rho=1000$ кг/м <sup>3</sup> )						
7,4	210	35	9	11	6	60
11,5	260	81	13	16	5	80
Насыщенный раствор NaCl ( $\rho=1200$ кг/м <sup>3</sup> )						
7	320	99	15	16	7	120
11	440	88	1	1	6	140
Раствор CaCl <sub>2</sub> ( $\rho=1300$ кг/м <sup>3</sup> )						
7	500	110	24	29	4	150
10,5	500	83	2	4	4	>150

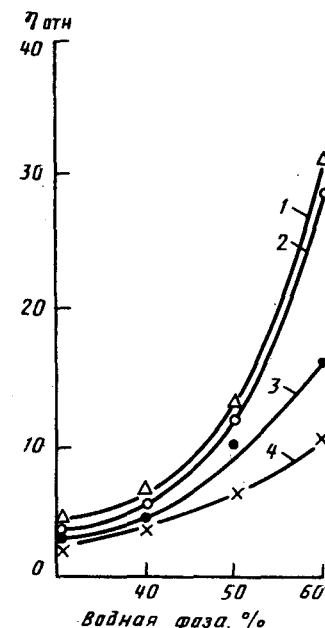


Рис.26. Зависимость относительной вязкости обратных эмульсий, стабилизированных 2%-ным ЭС-2, от объемного водосодержания (3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl) и вязкости углеводородной среды  
1 - дизельное топливо; 2, 3 - 50%- и 75%-ный раствор масла АС-6 в дизельном топливе соответственно; 4 - масло АС-6



# СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЫ И ОБЪЕМНОЕ СООТНОШЕНИЕ ФАЗ

Ранее указывалось, что химический состав и вязкость дисперсионной среды существенно влияют на свойства обратных эмульсий. Поэтому разработка их составов с использованием различных нефтепродуктов или природных нефтей, имеющих сложный компонентный состав и широкий спектр вязкости, требует специальных исследований.

Авторами было установлено, что время существования элементарной капли эмульсии на межфазной границе с содержанием ЭС-2 в углеводородах 2 % и 3 моль/дм<sup>3</sup> растворами CaCl<sub>2</sub>, а также электростабильность и эффективная вязкость обратных эмульсий возрастают в ряду от ароматических (м=ксилон), через нафтеновые (циклогексан), до парафиновых (н-октан) углеводородов при их использовании в качестве дисперсионной среды эмульсий. Эти параметры эмульсий возрастают также при увеличении молекулярной массы парафиновых углеводородов от н-октана (C<sub>8</sub>) до н-тетрадекана (C<sub>14</sub>). Полученные данные объясняются снижением дисперсионного взаимодействия в этих рядах углеводородов между молекулами эмульгатора и растворителя, в результате чего возрастает адсорбция молекул ПАВ на межфазную поверхность, которая быстрее формируется и становится более компактной.

Влияние вязкости углеводородной среды эмульсий предпочтительно изучать с учетом изменения объемного водосодержания дисперсионной фазы.

Чем выше содержание водной фазы (табл. 15), тем менее существенно влияние вязкости углеводородной среды на свойства обратных эмульсий. Это обусловлено уменьшением общей поверхности раздела эмульсий при возрастании вязкости углеводородной среды. В пользу данного утверждения говорит факт преобладающего роста значений относительной вязкости обратных эмульсий, полученных в прочих равных условиях, по мере снижения вязкости дисперсионной среды (рис. 26).

Значения относительной вязкости позволяют с большей степенью вероятности судить об эффективности эмульгирования и относительных размерах глобул внутренней фазы в системе (9).

Таким образом, при увеличении вязкости углеводородной среды эффективность эмульгирования водной фазы в аналогичных условиях снижается. Об этом свидетельствует и время, необходимое для достижения обратными эмульсиями оптимальной электростабильности (табл. 15), т.е. то время, при превышении которого данные значения практически не изменяются. Это можно объяснить более медленным формированием межфазного адсорбционного слоя ввиду замедления диффузии

Таблица 15

Влияние вязкости углеводородной среды и объемного соотношения фаз на свойства обратных эмульсий, стабилизированных 2 % ЭС-2

Объемное содержание фазы (3 моль/дм <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub> ), %	Углеводородная среда	$\eta_{\text{г углеводородной среды}}$ , мПа·с	Свойства обратных эмульсий						Оптимальное время приготовления, мин
			U, В	$\eta_{\text{пл}}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	
30	Дизельное топливо	3,4	320	12	6	1	1	40	10
40	То же	3,4	320	19	9	3	3	39	30
50	"	3,4	230	37	21	3	3	10,5	20
60	"	3,4	210	93	126	8	12	8	10
30	50%-ный раствор масла	13,1	360	41	18	2	3	34	20
40	АС-6 в дизельном топливе	13,1	300	67	36	3	3	18	40
50	АС-6 в дизельном топливе	13,1	300	122	108	3	5	4,5	30
60	АС-6 в дизельном топливе	13,1	250	238	380	13	20	3	20
30	75%-ный раствор масла	32,2	500	99	42	0	0	28	30
40	АС-6 в дизельном топливе	32,2	420	140	123	2	3	12,5	40
50	АС-6 в дизельном топливе	32,2	340	224	238	6	6	3	30
60	АС-6 в дизельном топливе	32,2	280	377	675	15	19	2	30

молекул эмульгатора из объема более вязкой дисперсионной среды к границе раздела фаз. Согласно А. Эйнштейну, коэффициент диффузии растворенного вещества прямо пропорционален температуре и находится в обратной зависимости от вязкости среды.

Последнее подтверждение - рост значений электростабильности обратных эмульсий во времени (рис. 27) после их приготовления в зависимости от водосодержания, так называемое "старение эмульсий". При этом чем выше вязкость углеводородной среды, тем интенсивнее рост электростабильности обратных эмульсий на ее основе в течение, например, 24 ч. Увеличение объемного водосодержания в системе вызывает и более интенсивное увеличение электростабильности во времени. Это может быть объяснено как возрастанием общей поверхности раздела в эмульсии и снижением эффективной концентрации эмульгатора, так и большей структурированностью прослоек углеводородной среды между глобулами водной фазы и затруднением адсорбции из нее молекул эмульгатора на межфазную поверхность.

С увеличением водосодержания обратных эмульсий при любой исследуемой вязкости углеводородной среды время дос-



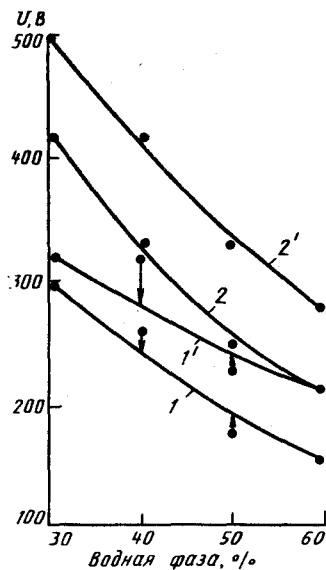


Рис. 27. Изменение электростабильности обратных эмульсий, стабилизированных 2%-ным ЭС-2, во времени в зависимости от объемного водосодержания и вязкости углеводородной среды  
1, 1' - дизельное топливо; 2, 2' - масло АС-6. 1, 2 - измерения сразу после приготовления; 1', 2' - измерения через 24 ч после приготовления

тижения ими оптимальных значений электростабильности при приготовлении снижается. Согласно выводам П.А. Ребиндера, это можно объяснить превалированием процесса диспергирования водной фазы над процессами коалесценции ее глобул ввиду повышения структурированности системы в целом. Рост структурно-механических показателей обратных эмульсий ( $\theta$ ,  $\tau_0$ ), наблюдаемый при увеличении вязкости углеводородной составляющей (табл. 15), можно отнести за счет снижения скорости коалесценции водных глобул и их прогрессирующего агрегирования.

Рост электростабильности эмульсий и одновременное снижение их фильтрации (табл. 15) объясняется возрастающей структурированностью прослоек углеводородной среды при повышении ее вязкости, снижением подвижности глобул в ней, а также увеличением прочности адсорбционного слоя, вследствие вхождения в его состав все уменьшающихся количеств этой среды.

С увеличением же объемного водосодержания эмульсий наблюдается устойчивая тенденция к снижению их электростабильности, вследствие обеднения адсорбционного слоя молекулами эмульгатора и более тесным сближением глобул относительно друг друга ввиду расширения общей поверхности раздела.

Важный технологический параметр обратных эмульсий - их седиментационная стабильность, которая характеризуется отделением дисперсионной среды в статических условиях. Значимость данного параметра возрастает при длительном хранении эмульсий или их нахождении в стволе скважины.

Зависимость седиментационной стабильности обратных эмульсий, стабилизированных 2 % ЭС-2, от вязкости углеводородной среды и объемного соотношения фаз

Объемное содержание водной фазы (1 моль/дм <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub> ), %	Отделение углеводородной среды через 24 ч, %		
	Дизельное топливо	50%-ный раствор масла АС-6	75%-ный раствор масла АС-6
30	3/40	2/32	2/28
40	3/14	2/14	1,5/9
50	2/8	1/6	1/6
60	1/4	0/2	0/2

Примечание. В числителе - при 20 °С, в знаменателе - при 85 °С.

С повышением вязкости углеводородной среды (табл. 16), процент отделившейся из состава эмульсий дисперсионной среды имеет устойчивую тенденцию к снижению как при 20 °С, так и при 85 °С.

На изменение параметра значительно влияет объемное водосодержание. По мере заполнения системы водной фазой все более интенсивно структурируются прослойки углеводородной среды молекулами эмульгатора и усиливается дисперсионное взаимодействие между глобулами водной фазы с созданием в объеме эмульсии коагуляционной структуры, что повышает ее седиментационную устойчивость.

Исследования реологических свойств обратных эмульсий при температуре выше 50-60 °С позволили установить, что определяющее влияние на их эффективную вязкость оказывает не вязкость углеводородной составляющей, как при нормальной температуре, а объемное заполнение водной фазой, причем в тем большей степени, чем оно выше (рис. 28). По мнению И.И. Вольфензона, данный факт может быть объяснен более низким объемным коэффициентом термического расширения воды по сравнению с углеводородами.

Увеличение вязкости углеводородной среды эмульсий приводит к тому, что градиент снижения их эффективной вязкости ( $\eta_{20^\circ\text{C}}/\eta_{80^\circ\text{C}}$ ) при одновременном повышении температуры возрастает с 0,4 до 9,6 для эмульсий на основе дизельного топлива и 75%-го раствора масла АС-6 в дизельном топливе соответственно (рис. 29).

Наблюдаемое явление объясняется снижением общей поверхности раздела эмульсий в этом ряду: а также, как установлено предварительными экспериментами, более интенсивным относительным снижением вязкости самой углеводородной среды при повышении температуры.



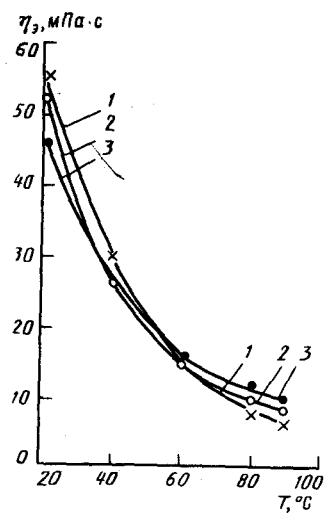


Рис.28. Зависимость эффективной вязкости обратных эмульсий, стабилизированных 2%-ным ЭС-2, от температуры, вязкости углеводородной среды и объемного водосодержания (3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>): 1 - 40%; 2 - 50%; 3 - 60%; 1, 2 - 75%-и 50%-ный раствор масла АС-6 в дизельном топливе соответственно; 3 - дизельное топливо

Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что изменением химического состава и вязкости дисперсионной среды можно эффективно регулировать агрегативную стабильность и технологические свойства обратных эмульсий с одним и тем же эмульгатором.

При широком внедрении обратных эмульсий в практику работы нефтедобывающих предприятий предпочтительно использовать в качестве углеводородной среды товарные нефти. Это объясняется доступностью нефти в любом нефтедобывающем регионе стра-

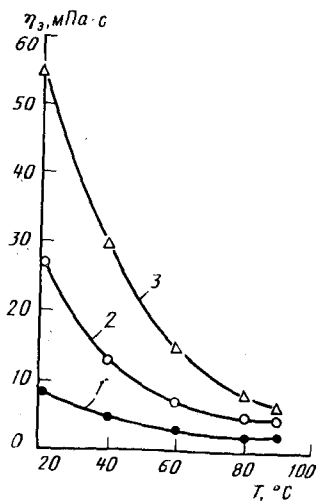


Рис.29. Зависимость эффективной вязкости обратных эмульсий, стабилизированных 2%-ным ЭС-2, от температуры при различной вязкости углеводородной среды: 1 - дизельное топливо, 2, 3 - 50%-и 75%-ный раствор масла АС-6 в дизельном топливе соответственно

ны, сравнительно низкой ее стоимостью, удобством транспортирования по трубопроводам к месту приготовления эмульсий, а также тем, что, в конечном итоге, эмульсии попадают в систему сбора и транспорта нефти (безотходная технология).

Природные нефти содержат в своем составе, кроме углеводородов, различные высокомолекулярные органические соединения, которые служат стабилизаторами обратных эмульсий и по своей стабилизирующей способности располагаются в ряд: асфальтены > смолы > нафтеновые кислоты, а по межфазной активности - в ряд с обратным направлением. Количественное соотношение данных компонентов специфически отражается на физико-химических свойствах нефтей и технологических свойствах обратных эмульсий, получаемых на их основе.

Авторами [3] исследовано влияние ряда товарных нефтей, значительно различающихся по содержанию природных стабилизаторов и значениям физико-химических параметров (табл. 17), на свойства обратных эмульсий, стабилизированных ЭС-2.

Из данных, представленных в табл. 18, следует, что на основе нефти с высоким содержанием асфальтенов и смол может быть получена стабильная обратная эмульсия без дополнительного ввода искусственных эмульгаторов. Существенный недостаток такой эмульсии - длительность ее приготовления, низкая термостабильность, нулевые значения СНС и ряд других. Это затрудняет ее использование на практике.

Эмульгатор ЭС-2 по отношению к такой системе объемным содержанием до 1 % выполняет роль слабого деэмульгатора, снижая электростабильность, реологические показатели и увеличи-

Таблица 17  
Физико-химические свойства природных товарных нефтей

Показатели	Нефти месторождений			
	Ромашкинское	Самотлорское	Шаимское	Речицкое
Молекулярная масса	228,87	194,55	198,36	194,65
Плотность при 20 °С, кг/см <sup>3</sup>	863	839	842	839
Вязкость кинематическая, мкм <sup>2</sup> /с	19,27	6,4	12,5	20,6
Температура застывания, °С	-10	-15	-5	0
Массовая доля:				
парафина	0,63	0,58	1,31	4,08
смол силикагелевых	9,19	5,26	4,37	8,32
асфальтенов	1,39	0,31	0,13	0,56
нафтеновых кислот	0,28	0,101	0,07	0,7
Объемная доля смол сернокислотных	38	32	16	28
Кислотное число, мг КОН/г	0,504	0,056	0,135	1,27



Таблица 18

Влияние объемного содержания ЭС-2 на свойства обратных эмульсий, приготовленных с использованием нефти Ромашкинского месторождения

Содержание ЭС-2, %	U, В	$\eta_p$ , мПа·с	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа	$\Phi$ , см <sup>3</sup>
-	380	232	219	170	0	0	2,5
0,25	310	209	200	130	0	3	5
0,5	260	197	187	130	34	54	4
1	350	219	204	204	95	103	4
2	450	242	219	301	181	184	4
3	440	243	216	352	166	195	

Примечание. Объемное содержание водной фазы (3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>, pH = 7,18) - 50 %.

вая значения СНС и фильтрации, что положительно отражается на процессах подготовки промысловой нефти. При дальнейшем повышении содержания до 3 % он выполняет роль более активного стабилизатора в системе, чем природные эмульгаторы нефти.

Известно, что обратные эмульсии, приготовленные на основе нефтей, подобных нефти Ромашкинского месторождения, стабилизируются крупными ассоциатами асфальтенов. Ван-дер-ваальсовы силы, возникающие между глобулами водной фазы в этом случае недостаточны для прохождения процесса их агрегирования с образованием в объеме эмульсии структурной сетки. Дополнительно вводимые искусственные эмульгаторы в состав таких эмульсий вызывают пептизацию агрегатов асфальтенов, что снижает устойчивость эмульсий.

Ввод эмульгатора ЭС-2 в обратную эмульсию на основе ромашкинской нефти, таким образом, вызывает дефлокуляцию агрегатов асфальтенов и приводит к образованию смешанных адсорбционных слоев. Толщина их при этом существенно снижается, что способствует более тесному сближению водных глобул, росту дисперсионного взаимодействия между ними и образованию коагуляционно-структурированной системы. Практически, уже при содержании ЭС-2 в обратной эмульсии 0,5 %, она пригодна для использования, например, в качестве жидкости глушения скважин.

При исследовании влияния степени минерализации водной фазы на свойства обратных эмульсий, приготовленных только на основе природных нефтей и воды, рядом отечественных и зарубежных авторов (В.Н. Беньковский, С. Гулиш, М. Ваарден) установлено, что устойчивость их при этом снижается. Объясняется это дегидратацией немногочисленных полярных групп природных стабилизаторов, вытеснением их из состава межфазного слоя в глубь дисперсионной среды и разжижением слоя.

Однако введение искусственных ПАВ в состав обратных

Таблица 19

Влияние минерализации водной фазы на свойства обратных эмульсий, приготовленных с использованием нефти Ромашкинского месторождения

Водная фаза	U, В	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа	$\Phi$ , см <sup>3</sup>
Дистиллированная вода	270 230	168 115	170 176	39 29	40 37	6 7
0,1 моль/дм <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub>	250 220	144 150	156 170	40 65	49 65	6 7
1 моль/дм <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub>	265 250	148 150	170 227	69 103	75 109	3 3,5
3 моль/дм <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub>	280 290	183 206	190 213	90 62	92 76	3 3
5 моль/дм <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub>	340 260	228 205	468 468	76 75	85 98	2 2,5

Примечания. 1. Объемное содержание ЭС-2 - 2 %, соотношение фаз - 50/50. 2. В числителе - до прогрева, в знаменателе - после прогрева при 80 °С в течение 5 ч.

эмульсий, получаемых на основе природных нефтей, существенно изменяет картину. С увеличением минерализации водной фазы, например CaCl<sub>2</sub> (табл. 19), повышается электростабильность, улучшаются структурно-реологические свойства обратных эмульсий при одновременном снижении их фильтрационных потерь как при 20 °С, так и после прогрева при 80 °С.

При анализе влияния различных по компонентному составу природных нефтей на свойства обратных эмульсий показано (табл. 20), что с увеличением содержания в их составе асфальтено-смолистых соединений (ромашкинская и речичка нефти) повышаются электростабильность, структурно-реологические показатели, а фильтрация снижается при прочих равных условиях. Одновременно показано, что аналогичные изменения в эмульсиях наблюдаются и при увеличении минерализации водной фазы CaCl<sub>2</sub>. Однако при этом все возрастающее влияние на эти свойства оказывает содержание в составе нефтей нафтеновых кислот (речичкая нефть) по сравнению с содержанием асфальтено-смолистых компонентов (ромашкинская нефть). По-видимому, как более поверхностно-активные на границе раздела: нефть-растворы CaCl<sub>2</sub>, они, наряду с молекулами ЭС-2, входят в состав адсорбционных слоев, что и определяет свойства эмульсий.

Измерения относительной вязкости обратных эмульсий, приготовленных на основе ряда исследованных нефтей (рис. 30), свидетельствуют о том, что при увеличении вязкости нефти эффективность эмульгирования водной фазы снижается. Этот факт также подтверждается измерением оптимально необходимого



Таблица 20

Влияние состава ряда товарных нефтей на свойства обратных эмульсий, стабилизированных 2 % ЭС-2

№ п/п	Месторождение	Водная фаза, %	U, В	$\eta_z$ , мПа·с	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_{0,1}$ , дПа	$\theta_{1,1}$ , дПа	$\theta_{10,1}$ , дПа	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	Состав фильтрата
-------	---------------	----------------	------	------------------	---------------------	--------------------	----------------------	-----------------------	--------------------------	------------------

## Дистиллированная вода

1	Шаимское	50	160	35	68	92	8	12	12	Эмульсия
2	Ромашкинское	50	280	79	128	188	50	50	8	и следы
3	Речицкое	50	360	64	129	96	38	33	6	воды

1 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>

4	Шаимское	50	230	41	92	42	20	20	8	Эмульсия
5	Ромашкинское	50	460	106,5	152	201	87	90	5	То же
6	Речицкое	50	440	103,5	213	181	109	112	3	"

3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>

7	Шаимское	40	300	37	89	24	12	13	5,5	"
8	Ромашкинское	40	600	87,5	134	160	50	60	4	"
9	Речицкое	40	500	105,5	180	186	80	104	3,5	"

для приготовления эмульсий времени в прочих равных условиях. Так, для эмульсии на основе шаимской нефти оно составляет (в мин) 20, ромашкинской – 30, речицкой – 40 (табл. 20, пп. 7 – 9).

Установленный факт повышения стабильности эмульсий, приготовленных на основе товарных нефтей с использованием до-

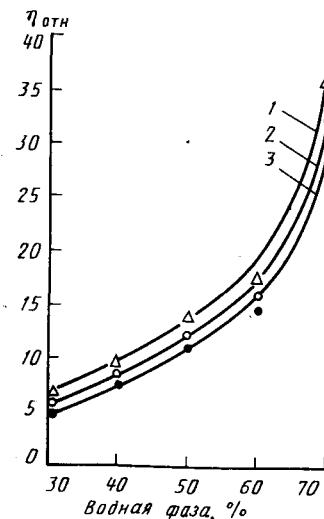


Рис.30. Зависимость относительной вязкости обратных эмульсий, стабилизированных ЭС-2 в количестве 2% от объемного водосодержания при различных видах нефти:

1 - шаимская; 2 - ромашкинская; 3 - речицкая

полнительно вводимых эмульгаторов, по мере увеличения в составе нефтей асфальтенов, смол и нафтеновых кислот, а также значений pH (см. табл. 14) и степени минерализации водной фазы, особенно солями многовалентных металлов, позволяет на практике существенно расширить температурный диапазон их применения и сократить рабочие концентрации используемых эмульгаторов.

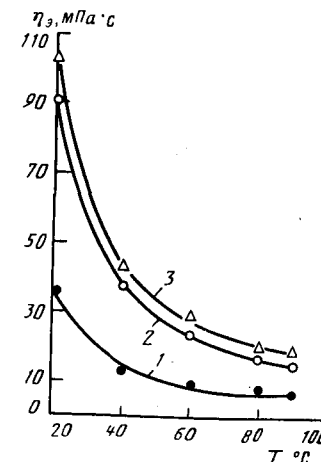
## ИЗМЕНЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Использование обратных эмульсий в добыче нефти предусматривает воздействие на них повышенных температур и давлений. Кроме того, термообработка стабильных эмульсий позволяет довольно быстро оценить их агрегативную устойчивость, что часто затруднительно сделать в нормальных условиях.

Как следует из хода кривых (рис. 31), чем выше исходная вязкость природных нефтей, тем выше эффективная вязкость эмульсий на их основе при любой исследованной температуре. При этом градиент снижения эффективной вязкости с температурой 20 и 90 °C ( $\eta_{20^\circ C}/\eta_{90^\circ C}$ ) у эмульсий на основе шаимской нефти составляет 6,7, а у эмульсий на основе ромашкинской и речицкой нефтей – 5,1. Это, очевидно, обусловлено большим содержанием в их составе природных термоструктурообразователей: асфальтенов и смол. Ввиду этого и градиент снижения СНС обратных эмульсий на основе нефтей в еще большей степени обусловлен количеством асфальтено-смолистых соединений. Он составляет при изменении температуры от 20 до 90 °C для эмульсий на основе шаимской нефти 13, речицкой – 10 и ромашкинской – 5 (рис.32).

Рис.31. Зависимость эффективной вязкости обратных эмульсий, стабилизированных ЭС-2 в количестве 2%, от температуры при различных видах нефти:

1 - шаимская; 2 - ромашкинская; 3 - речицкая





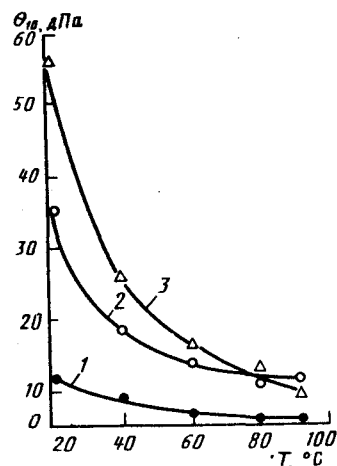


Рис.32. Зависимость СНС обратных эмульсий, стабилизированных ЭС-2 в количестве 2%, от температуры при различных видах нефти: 1 - шаимская; 2 - ромашкинская; 3 - речицкая

Обобщая изложенное, можно сделать вывод, что при использовании обратных эмульсий в условиях воздействия высоких температур предпочтительно для их приготовления выбирать нефти с повышенным содержанием асфальтенов и смол.

Влияние объемного соотношения фаз и температуры на свойства обратных эмульсий, приготовленных с использованием нефти Речицкого месторождения, было исследовано в сравнении с эмульсиями на основе дизельного топлива [5].

Данные (табл. 21) свидетельствуют о том, что электростабильность при увеличении объемного водосодержания снижается для всех исследованных эмульсий. Но более характерным является то, что для эмульсий на основе дизельного топлива с содержанием водной фазы 40-50 % и на основе нефти с содержанием водной фазы 30-50 % наблюдается снижение электростабильности после прогрева в статических условиях против первоначальных, а для аналогичных эмульсий с содержанием водной фазы 60-70 % — их рост. Происходит это, по-видимому, вследствие дополнительной адсорбции на водных глобулах части эмульгатора ЭС-2 и природных стабилизаторов из состава межфазных слоев, разрушившихся при коалесценции глобул, а также увеличения расстояния между ними. Об этом свидетельствует и появление следов свободной водной фазы в фильтрате этих эмульсий. В обратных же эмульсиях с низким содержанием водной фазы, по нашему мнению, десорбция эмульгаторов из состава межфазных слоев проходит без заметного течения коалесценции находящихся на большем расстоянии друг от друга водных глобул. Однако для эмульсий на дизельном топливе в этом случае заметно течение коагуляционных процессов, что подтверждается сохранением или незначительным изменением их реологи-

Таблица 21

Влияние вида углеводородной среды и объемного водосодержания на свойства обратных эмульсий, стабилизированных 2 % ЭС-2

№ п/п	Объемное содержание водной фазы (3 моль/дм <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub> ), %	U, В	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	Отделение углеводной среды, %
Эмульсия на основе дизельного топлива								
1	40	240	18,6	12,6	0	0	10	13
		140	18,9	44	6	7	11	26
2	50	220	35,2	22,3	3	5	8	3
		200	30,3	103,4	17	18	10	8
3	60	210	71,7	136	3	5	6	0
		230	55,7	198,5	40	43	7,5	1
4	70	190	140,4	708,8	89	94	5	0
		200	102,4	470,6	72	80	6	0
Эмульсия на основе нефти Речицкого месторождения								
5	30	560	43,2	85	28	33	4	1
		320	38,4	16,3	3	5	8	30
6	40	500	64,2	136,1	49	57	4	0
		300	57,9	76,6	20	23	5	16
7	50	420	116,7	170,1	63	80	3	0
		280	83,2	112,1	25	29	3,5	6
8	60	260	185,8	482	172	201	1	0
		290	152,3	453,6	106	120	2	1

Примечания. 1. В числителе до, в знаменателе — после прогрева в течение 5 ч при 120 °С. 2. Фильтрат эмульсий п.п.3 — 4 после прогрева содержит свободную водную фазу.

ческих параметров и одновременным ростом структурно-механических свойств (табл. 21, рис. 33).

После прогрева эмульсий на основе нефти наблюдается снижение значений их структурно-механических показателей ( $\tau_0, \theta$ ). Очевидно это происходит вследствие увеличения растворимости асфальтено-смолистых ассоциатов нефти, роста их межфазной активности и продолжающейся во времени адсорбции на водных глобулах.

При воздействии повышенной температуры (табл. 22, рис. 33) в сочетании с интенсивным перемешиванием (600 мин<sup>-1</sup> при  $p = 2,5$  МПа на приборе ПФП-200), процесс снижения реологических показателей в эмульсиях интенсифицируется по мере повышения их объемного водосодержания. Это — следствие возрастающей степени коалесценции глобул водной фазы, о чем свидетельствует и появление в составе фильтрата свободной водной фазы.



Таблица 22

Влияние объемного водосодержания обратных эмульсий на их свойства после прогрева с перемешиванием при 120 °С в течение 2 ч

Объемное содержание водной фазы, %	U, В	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	Состав фильтрата
40	240	20,6	26,6	8	8	11,5	Эмульсия
50	260	31	39,1	17	17	10,5	Эмульсия
60	250	48,1	94,1	31	33	9,5	Эмульсия и водная фаза
70	230	62,2	218,3	43	46	8	То же

Примечание. Значения параметров эмульсий до прогрева соответствуют данным табл 21, пп.1 - 4.

Важное технологическое свойство эмульсий – наличие объемной структуры, необходимой для снижения фильтрации их в пласт и удержания во взвешенном состоянии мелкодисперсных твердых частиц утяжелителей. Обратные эмульсии, приготовленные без использования структурообразователей, обладают лишь коагуляционной структурой, которая при повышении температуры в системе резко снижается.

Исследования показывают, что в эмульсиях на основе дизельного топлива с содержанием водной фазы до 60 % резко снижаются значения СНС при повышении температуры до 40 °С. Обратные же эмульсии на основе нефтей имеют более широкий температурный диапазон, в котором они сохраняют удовлетворительные значения СНС (рис. 34). При этом по характеру кри-

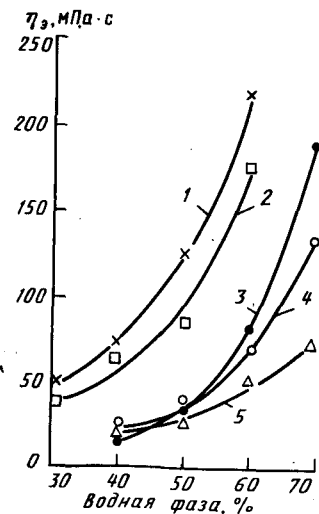
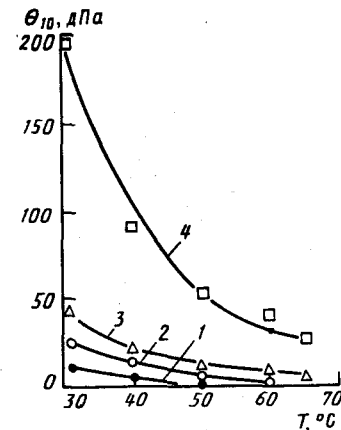


Рис.33. Зависимость эффективной вязкости обратных эмульсий, стабилизированных 2% ЭС-2, от объемного водосодержания, вида термообработки и углеводородной среды 1, 3 – до и 2, 4, 5 – после прогрева при 120 °С; 1, 2, 3, 4 – в статистике; 5 – в динамике; 1, 2 – речичьей нефти; 3, 4, 5 – дизельное топливо

Рис.34. Зависимость СНС обратных эмульсий, стабилизированных 2% ЭС-2, от температуры при различном объемном водосодержании (3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>): 1 - 30%; 2 - 40%; 3 - 50%; 4 - 60%.



вых, приведенных на этом рисунке, видно, что с увеличением объемного водосодержания этот температурный диапазон существенно расширяется. В данном случае роль температурных структурообразователей выполняют асфальтены и смолы из состава нефти.

Авторами оценено влияние объемного содержания фаз и состава углеводородной среды обратных эмульсий на такой важный технологический показатель, как температура их вспышки (ТВ). Установлено, что ТВ эмульсий, приготовленных на основе нефти, например, Речицкого месторождения, на 24–34 °С превышает ТВ самой нефти, даже при получении эмульсий в течение 5 мин в условиях, практически исключающих потерю ее легких фракций. Отмечено также существенное увеличение ТВ с ростом объемного водосодержания эмульсий, особенно выше 50 % (табл. 23).

При длительном приготовлении эмульсий в промышленных условиях, а также при вводе в их состав мелкодисперсных утяжелителей, ТВ возрастает до 70–100 °С. Это значительно снижает пожароопасные свойства обратных эмульсий при их практическом использовании.

Таблица 23

ТВ обратных эмульсий (в °С), стабилизированных 2 % ЭС-2

Объемное содержание водной фазы, %	Эмульсии на основе	
	дизельного топлива	речицкой нефти
0	78	4
40	86	28
50	89	29
60	98	38



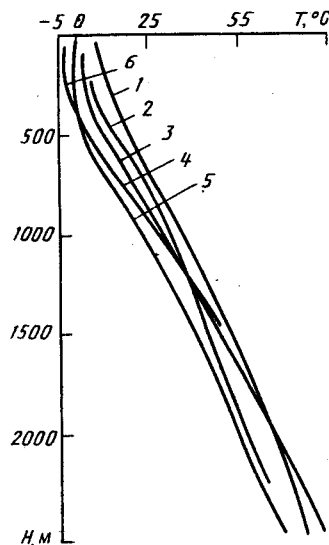


Рис. 35. Геотермическая характеристика основных нефтяных и газовых месторождений Тюменской области (по В.В.Дейкину): 1 - Самотлорское и Мамонтовское; 2 - Федоровское; 3 - Аганское; 4 - Медвежье; 5 - Уренгойское; 6 - зона залегания многолетнемерзлых пород

Приготовление, хранение, транспорт и применение обратных эмульсий нередко осуществляют при температурах ниже  $20^{\circ}\text{C}$  (рис. 35). Предварительными исследованиями авторов было установлено, что время выдержки обратных эмульсий при температуре ниже нуля в течение 8–240 ч не существенно влияет на изменение их технологических свойств после последующего подъема температуры до  $20^{\circ}\text{C}$ . Более значимо на агрегативную стабильность эмульсий влияет скорость повышения их температуры после охлаждения, приводящая по мере ее увеличения к более глубоким изменениям свойств эмульсий. Следует отметить также, что попеременное (в опытах до шести циклов) охлаждение и нагревание эмульсий с интервалом в 24 ч наиболее существенно изменяет их свойства только после первого цикла. Поэтому в дальнейшем эмульсии подвергали однократному охлаждению и последующему разогреву по методике, изложенной в разделе 2 второй главы. Результаты исследований приведены в табл. 24, 25 и на рис. 36.

Данные табл. 24 свидетельствуют о том, что как застывшие (на основе природных нефтей), так и сохранившие подвижность (на основе самотлорской нефти и дизельного топлива) эмульсии практически не изменяют свои свойства после выдержки при минус  $15^{\circ}\text{C}$  и последующего повышения температуры. Химический состав использованных в работе углеводородных сред и температура их застывания (ТЗ) обуславливают лишь ТЗ эмульсий, незначительно влияя на изменение их параметров.

Таблица 24  
Влияние состава углеводородной среды и концентрации водной фазы на свойства обратных эмульсий, подвергавшихся замораживанию

№ п/п	Углеводородная среда	Концентрация водной фазы ( $\text{CaCl}_2$ ), моль/дм <sup>3</sup>	Значения параметров после выдержки эмульсий 5 ч при $80^{\circ}\text{C}$					Состояние эмульсий при $-15^{\circ}\text{C}$
			U, В	$\eta_{\text{пл}}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа	
1	Ромашкинская нефть	0	$\frac{230}{220}$	$\frac{115}{104}$	$\frac{176}{213}$	$\frac{29}{13}$	$\frac{37}{24}$	Твердая
2	То же	0,1	$\frac{220}{200}$	$\frac{150}{150}$	$\frac{227}{213}$	$\frac{65}{60}$	$\frac{75}{69}$	Вязко-упругая с кристаллами льда
3	"	1	$\frac{250}{230}$	$\frac{150}{169}$	$\frac{227}{199}$	$\frac{103}{98}$	$\frac{109}{113}$	Вязко-упругая
4	"	3	$\frac{290}{260}$	$\frac{206}{204}$	$\frac{213}{213}$	$\frac{62}{72}$	$\frac{76}{86}$	То же
5	"	5	$\frac{360}{450}$	$\frac{205}{228}$	$\frac{468}{553}$	$\frac{75}{66}$	$\frac{98}{86}$	"
6	Речицкая нефть	3	$\frac{360}{300}$	$\frac{246}{239}$	$\frac{306}{284}$	$\frac{123}{6}$	$\frac{155}{92}$	"
7	Самотлорская нефть	3	$\frac{220}{260}$	$\frac{150}{130}$	$\frac{142}{142}$	$\frac{22}{26}$	$\frac{26}{27}$	Подвижная
8	Дизельное топливо	3	$\frac{180}{160}$	$\frac{40}{54}$	$\frac{11}{11}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{4}$	То же

Примечания. 1. Эмульсии на дизельном топливе при  $80^{\circ}\text{C}$  не програвались. Объемы содержания эмульгатора ЭС-2 — 2 %. Объем содержания дисперсной фазы — 5 %. 4. В числителе — без охлаждения, в знаменателе — с охлаждением 24 ч при минус  $15^{\circ}\text{C}$ .

Показано, что чем выше ТЗ углеводородной составляющей эмульсии, тем интенсивнее рост их эффективной вязкости при снижении температуры в системе (рис. 36, кривые 1, 2, 6).

По результатам проведенных исследований установлено значимое влияние на свойства эмульсий степени минерализации, ионного состава и pH водной фазы.

После охлаждения до температуры минус  $15^{\circ}\text{C}$  и последующего повышения температуры до  $20^{\circ}\text{C}$  обратные эмульсии на основе дизельного топлива и пресной воды с  $\text{pH}=7$  разрушаются полностью; на основе 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора NaCl и  $\text{CaCl}_2$  с  $\text{pH}=7$  содержат следы свободной водной фазы, а эмульсии на основе 1–5 моль/дм<sup>3</sup> растворов этих электролитов практически не изменяют своих свойств.



Таблица 25

Влияние объемного содержания ЭС-2 на свойства обратных эмульсий, подвергшихся замораживанию

№ п/п	Объемное содержание ЭС-2, %	Концентрация водной фазы (CaCl <sub>2</sub> ), моль/дм <sup>3</sup>	Значения параметров после выдержки эмульсий в течение 24 ч					Состояние эмульсий после нагрева
			U, В	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_{0r}$ , дПа	$\theta_{1r}$ , дПа	$\theta_{10r}$ , дПа	
1	1	0,1	100	27	6	3	3	Отделилась водная фаза 20 %
2	2	0,1	120	30	23	2	2	Следы водной фазы
3	4	0,1	170	34	15	3	3	То же
4	1	1	100	26	5	0	0	Эмульсия стабильна
5	2	1	110	33	17	3	3	То же
6	4	1	150	34	14	1	1	"
7	2	5	240	35	63	20	20	"
8	2	0	90	27	7	0	0	Отделилась водная фаза 20 %
9	2	0	180	31	11	1	2	Эмульсия стабильна

Примечания. 1. Дисперсионная среда эмульсии - дизельное топливо. 2. В последнем опыте водная фаза - пресная вода (рН=11,2). 3. В числителе - при 20 °С, в знаменателе - при минус 15 °С и последующем нагреве до 20 °С.

Эмульсии на пресной воде при минус 15 °С, эмульсии, на 0,1 - 1 моль/дм<sup>3</sup> растворах NaCl и CaCl<sub>2</sub> при минус 30 °С, ввиду полного застывания водной составляющей, превращаются в твердое тело. При последующем нагревании этих эмульсий происходит полная и частичная соответственно потеря их агрегативной стабильности с выделением свободной водной фазы.

Наблюдения показали, что обратные эмульсии застывают на несколько градусов ниже ТЗ их фаз. Зависит это от химического состава углеводородной среды, концентрации эмульгатора и ряда других факторов. Например, застывание эмульсии на основе речички и ромашкинской нефти не наступает даже при ми-

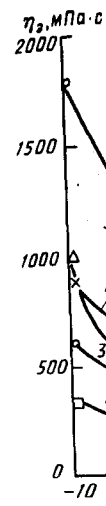
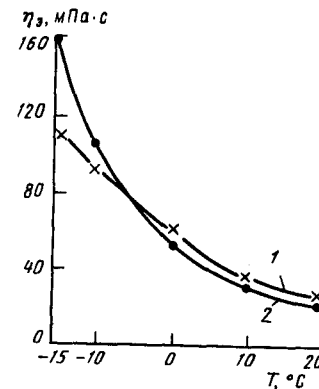


Рис.36. Зависимость эффективной вязкости обратных эмульсий, стабилизированных 2% ЭС-2, от температуры.

Состав эмульсий, объемные доли: 1 - ДТ - 48,3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> - 50; 2 - ромашкинская нефть - 24, дистиллят - 24,3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> - 50; 3 - ромашкинская нефть - 58,3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> - 40; 4 - ромашкинская нефть - 48, дистиллированная вода - 50; 5 - ромашкинская нефть - 48,1 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> - 50; 6 - ромашкинская нефть - 48,3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> - 50

Рис.37. Зависимость эффективной вязкости Ромашкинского месторождения от температуры при градиенте сдвига 1312 с<sup>-1</sup>:

1 - нефть с объемным содержанием ЭС-2 - 4%; 2 - товарная нефть

нус 15 °С, если не происходит полной кристаллизации дисперсной фазы (см. табл. 24. пп. 2-6). Как установлено в опытах по измерению вязкости индивидуальных нефтей с эмульгатором ЭС-2 наблюдается это вследствие наличия у него свойств депрессатора вязкости, что тормозит течение процесса кристаллизации углеводородной среды эмульсии (рис. 37).

Снижение ТЗ обратных эмульсий по сравнению с ТЗ выбранных для их приготовления водных фаз объясняется малым размером глобул и гидратацией полярными группами ПАВ межфазного слоя части молекул водной фазы. Сохранение подвижности эмульсиями, содержащими, например, 1-молярные растворы электролитов, при температуре минус 15 °С можно, по нашему мнению, объяснить также частичным образованием кристаллов пресного льда в глобулах водной фазы, в то время как основной объем глобул заполняется раствором электролитов с увеличивающейся



степенью минерализации и соответственно понижающейся температурой ее кристаллизации. Вследствие этого слабее разрушающее действие кристаллов льда полностью не промерзших глобул на межфазные слои эмульсий. С.С. Есьманом и другими отмечено, что введение модифицированного азросила в состав обратной эмульсии также повышает температуру кристаллизации водной фазы на 10–15°С. При этом в глобулах эмульсий размером 100 мкм кристаллизация воды наблюдается при минус 29°С. Очевидно, что аналогичный эффект возложен при наличии в эмульсиях гидрооксидов многовалентных металлов коллоидной степени дисперсности.

При повышении объемного содержания ЭС-2 с 1 до 4 % стабильность эмульсий при циклическом воздействии температур возрастает (табл. 25, пп. 1–6). Это связано с более полным заполнением адсорбционных слоев молекулами эмульгатора и их повышающейся при этом стабильности.

Обнаружено также, что рост значений pH водной фазы от кислых до щелочных приводит к росту стабильности эмульсий и сохранению устойчивости после воздействия отрицательных температур, например, даже для эмульсий на основе пресной воды (табл. 25, п. 9).

Дополнительная адсорбция в межфазном слое эмульсий стабилизаторов из состава нефтей повышает его прочность, что приводит к дополнительному росту стабильности эмульсий и сохранению ими своих свойств, даже если в качестве дисперсной фазы была пресная вода (см. табл. 24, п. 1).

Таким образом, прочность адсорбционного межфазного слоя — это основной фактор, ответственный за стабильность обратных эмульсий при циклическом воздействии на них отрицательных и положительных температур.

Уменьшение объемного водосодержания в составе эмульсий способствует снижению темпов прироста их эффективной вязкости при снижении температуры в системе (см. рис. 36, кривые 3, 6), что согласуется с более ранними данными Г.А. Бабаляна с соавторами.

Более замедленный темп роста эффективной вязкости при снижении температуры отмечен и для обратных эмульсий на основе нефти в случае понижения их вязкости более легкими углеводородами, например, нефтяным дистиллятом (см. рис. 36, кривые 2, 6).

Из изложенного следует, что при использовании обратных эмульсий в условиях воздействия на них отрицательных температур следует снижать объемное водосодержание систем, применять для приготовления высокоминерализованные воды с повышенным значением pH и низкозастывающие углеводородные среды. Пониженное содержание водной фазы будет также способствовать уменьшению затрат времени и энергии на их

разогрев, так как удельная теплоемкость углеводов примерно в два раза ниже удельной теплоемкости воды.

Влияние объемного содержания водной фазы и повышенной температуры на фильтрацию обратных эмульсий, стабилизированных 2 % ЭС-2, оценено на приборе ПФП-200 при перепаде давления на фильтре 2,5 МПа за 30 мин в статических условиях. Данные представлены табл. 26.

Они позволяют сделать вывод о том, что фильтрационные потери обратными эмульсиями снижаются по мере увеличения их объемного водосодержания и возрастают при повышении температуры в системе. При этом электростабильность фильтрата, если он представлен эмульсией, снижается по мере увеличения водосодержания исходных эмульсий. Появление в составе фильтрата свободной водной фазы свидетельствует о частичной потере эмульсиями агрегативной стабильности при прохождении через мелкопористый фильтр и течение процесса коалесценции водных глобул. Очевидно, что такая температура является предельной для конкретного состава эмульсии при ее практическом использовании.

Обычное автоклавирование обратных эмульсий при повышенной температуре не интенсифицирует процесс коалесценции глобул в такой степени, какая возможна при их фильтрации. Это связано с нарушением целостности межфазных слоев

Таблица 26

Изменение фильтрации обратных эмульсий, приготовленных на основе шамиской нефти и раствора  $\text{CaCl}_2$  ( $\rho=1300 \text{ кг/м}^3$ ), в зависимости от температуры

Объемное содержание нефти, %	Объемное содержание водной фазы, %	Температура, °С	Фильтрационные характеристики			
			объем фильтрата, см <sup>3</sup>	состав фильтрата, %		U, В
				эмульсия	водная фаза	
53	45	20	3,9	100	0	560
53	45	80	23	100	0	560
42	56	20	3,6	100	0	300
42	56	80	15	100	0	300
33	65	20	2,5	100	0	300
33	65	80	8	100	0	240
33	65	100	18	66	34	300
33	65	120	31	50	50	300
33	65	150	100	0	100	0
31	67	20	2,3	100	0	250
31	67	80	7	100	0	240
29	69	20	1,7	100	0	200
29	69	80	5	100	0	200



индивидуальных глобул в результате продавливания их через фильтрационную поверхность с последующим слиянием между собой за ее пределами.

Вследствие этого, анализ фильтрации эмульсий с одновременным исследованием их фильтратов удачно дополняет комплекс исследований по влиянию повышенной температуры на свойства обратных эмульсий и позволяет довольно быстро оценить граничные температурные условия применимости конкретной системы на практике.

Кроме повышенных температур на технологические жидкости, используемые в нефтедобыче, воздействует избыточное давление.

Исследованиями Г.А. Орлова показано, что избыточное давление до 20 МПа практически не влияет на агрегативную стабильность (электростабильность) обратных эмульсий.

Известно, что в отличие от составов на водной основе жидкости, содержащие углеводороды, являются сжимаемыми системами. Например, сжимаемость нефти примерно в 10 раз больше, чем воды. В то же время вязкость углеводородов, по сравнению с вязкостью воды, с повышением температуры снижается в большей степени. Ввиду этого априорно нельзя установить результирующий эффект влияния повышенной температуры и давления на реологические свойства обратных эмульсий.

По данным Д. Вейтриппа и Р. Хагеса, наличие водной фазы в обратных эмульсиях расширяет температурный диапазон повышения их вязкости в зависимости от давления по сравнению с углеводородами. Так, при 190,6°С давление от атмосферного до 103,42 МПа не влияет на вязкость дизельного топлива, а обратные эмульсии на его основе при этом ее еще увеличивают. Кроме того, эмульсии с объемным водосодержанием 20 % по мере возрастания температуры от 54,4 до 190,6°С снижают свою относительную вязкость в несколько меньшей степени, чем эмульсии с содержанием водной фазы 40 % при одном и том же избыточном давлении. Этот факт авторы объясняют снижением объемной доли сжимаемого дизельного топлива в обратной эмульсии по сравнению с несжимаемой водной фазой.

К.Ш. Овчинским на консистометре ФАНН-5 STDL (США) экспериментально исследовано одновременное влияние избыточного давления и температуры на относительную вязкость известково-битумного раствора (ИБР) и обратных эмульсий на основе дизельного топлива в зависимости от их объемного водосодержания. Составы ИБР и обратных эмульсий приведены в табл. 27.

Экспериментальные результаты показаны на рис. 38 и приведены в табл. 28.

Таблица 27  
Характеристика ИБР и обратных эмульсий

Состав	Объемы содержания водной фазы, %	Свойства ИБР и обратных эмульсий				
		$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{100}$ , с	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа	$U$ , В
ИБР	2	1400	60	10	16	600
Инвермуп (США)	40	1030	22	7	10	560
Обратная эмульсия на брнано-глине	60	1190	36	34	56	560
То же	80	1200	Не течет	200	200	500

Эти результаты свидетельствуют о том, что коэффициент относительной вязкости при различных избыточных давлениях в функции температуры инвариантен относительно состава, объемного содержания водной фазы (не более 60 %), значений технологических показателей эмульсий и определяется сжимаемостью углеводородной среды и ее разжижением при воздействии температуры.

При этом наиболее существенно влияние избыточного давления при температурах до 100°С. Воздействие же температуры сказывается во всем исследованном диапазоне.

Обратные эмульсии с содержанием водной фазы 80 % имеют более завышенные коэффициенты относительной вязкости по сравнению с аналогичными по компонентному составу эмульсиями, но с содержанием водной фазы 60 %. В этом случае, очевидно, наряду со сжатием углеводородной среды, происходит

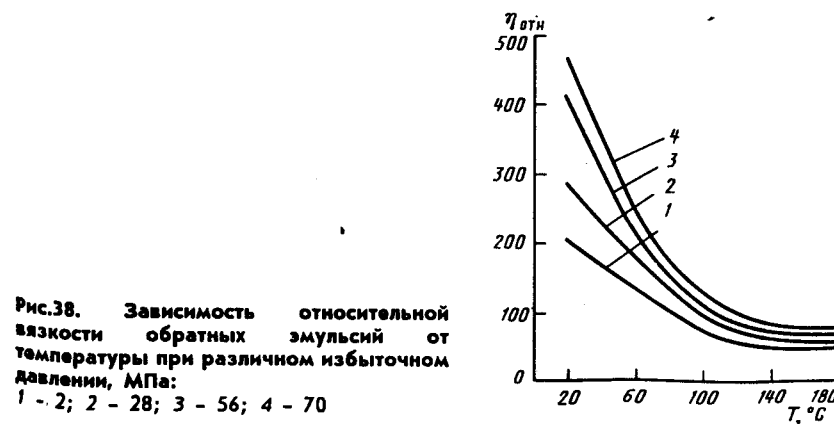


Рис.38. Зависимость относительной вязкости обратных эмульсий от температуры при различном избыточном давлении, МПа:  
1 - 2; 2 - 28; 3 - 56; 4 - 70



Таблица 28

Изменение коэффициента относительной вязкости ИБР и обратных эмульсий в зависимости от температуры

Температура, °С	Отношение вязкости при 70 МПа к вязкости при 2 МПа			
	ИБР	Инвермул	Эмульсия с 60 % воды	Эмульсия с 80 % воды
20	2,3	2,4	2,4	-
60	1,7	1,7	1,7	-
100	1,5	1,5	1,5	2,1
150	1,3	1,2	1,3	1,8
180	-	-	1,3	1,6

дополнительное сжатие и вторичная деформация плотно упакованных полиэдрических глобул такой высококонцентрированной эмульсии (см. рис. 1, в).

Ход кривых, приведенных на рис. 38, свидетельствует о возрастании коэффициента относительной вязкости эмульсий с ростом избыточного давления.

Поскольку в нефтепромысловой практике использование обратных эмульсий, как правило, ограничивается глубиной скважин не более 3000 м, то можно утверждать, что влияние избыточного давления на их реологические свойства будет незначительным. Определяющими факторами при этом будут исходная вязкость эмульсий и реальная скважинная температура.

Таким образом, можно заключить, что измерение структурно-реологических свойств обратных эмульсий при обычном давлении позволяет интерпретировать эти данные применительно к различным расчетам, связанным с процессами нефтедобычи.

#### ВЛИЯНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

В ряде технологических процессов, связанных с использованием обратных эмульсий в нефтяной промышленности, требуется введение в их состав мелкодисперсных минеральных наполнителей с целью повышения плотности (глушение скважин, первичное и вторичное вскрытие продуктивных пластов), закрепление этими материалами образующихся в пласте трещин (гидроразрыв и изоляция поглощений) или предусматривается контакт эмульсии с минеральными частицами (бурение скважин, вторичное вскрытие, промывка песчаных пробок).

Обратные эмульсии должны при этом обладать определен-

ными значениями СНС, чтобы удерживать частицы во взвешенном состоянии, а также сохранять требуемую агрегативную стабильность.

Как удержание частиц наполнителей во взвешенном состоянии, так и снижение их отрицательного влияния на агрегативную стабильность эмульсий облегчается при гидрофобизации поверхности гидрофильных материалов ПАВ. С технологической точки зрения предпочтительна гидрофобизация наполнителей непосредственно в составе обратных эмульсий в процессе их приготовления.

Для утяжеления обратных эмульсий, использующихся в качестве жидкости глушения ЖГ скважин, в настоящее время наиболее широко применяют баритовый концентрат и мел. При гидро-разрыве продуктивных пластов в качестве закрепляющего агента используют кварцевый песок, пропант.

Для оценки гидрофобизирующей способности наиболее широко используемого эмульгатора ЭС-2 и устойчивости обратных эмульсий на его основе к этим наполнителям авторами были проведены специальные исследования.

Из данных табл. 29 следует, что удельная адсорбция эмульгатора ЭС-2 (без растворителя) на исследованных минералах происходит во времени. Практически предельная адсорбция наступает в течение 1 ч, что соизмеримо со временем утяжеления обратных эмульсий в производственных условиях. Увеличение температуры опытов с 20 до 50 °С на адсорбции практически не сказывается, а ее рост до 70 °С приводит к повышению адсорбции ЭС-2 на бентонитовой глине, незначительному возрастанию на песке и снижению, примерно в два раза, на меле и барите.

Эти данные позволяют заключить, что в условиях воздействия повышенных температур на обратные эмульсии, содержащие глину и песок, необходимо увеличивать содержание эмульгатора в их составе по сравнению с содержанием в нормальных условиях.

Увеличение массового содержания активной основы ЭС-2 с 0,5 до 5 % способствует и росту его поглощения минералами, в отличие от дальнейшего повышения его содержания в углеводородном растворе.

По поглонительной способности (в мг/г) адсорбенты располагаются в ряд: глина > мел > песок > барит. Этот же ряд минералов по поглонительной способности, отнесенной к их площади, приобретает следующий вид: песок > барит > мел > глина.

При этом установлено, что удельная адсорбция активных компонентов ЭС-2 (СЖК и алкилоламыды СЖК) на образцах минералов неодинакова. Так, жирные кислоты, например, при 20 °С из 5 % растворов ЭС-2 на песке вообще не адсорбируются, а на меле их адсорбция составляет 22,8 % от общей массы адсорбированного эмульгатора, глине - 33,8 % и барите - 73 %. Это



Влияние гидрофильного мела на свойства обратных эмульсий

Массовое содержание мела, %	Плотность эмульсии, кг/м <sup>3</sup>	U, в	$\eta_{пл} \cdot c$ мПа · с	$\tau_{0.1}$ дПа	$\theta_{1.1}$ дПа	$\theta_{10}$ дПа	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	Состав фильтрата
Объемное содержание ЭС-2 - 2 %								
0	1040	160	36	18,8	3	3	10,5	Эмульсия
20	1140	270	45,6	39,7	3	5	4,5	Углеводородная среда
40	1260	300	59,6	39,7	3	6	6	То же
60	1330	290	71,3	113,4	5	6	7,5	Углеводородная среда и следы водной фазы
Объемное содержание ЭС-2 - 4 %								
0	1050	300	40,8	153,1	17	17	9	Эмульсия
20	1150	520	66,5	246,6	23	32	4	Углеводородная среда
40	1270	600	104,8	170	37	43	4	То же
60	1340	600	170,4	357,2	57	60	4	"
80	1450	600	197,2	374,2	60	66	3,5	"
100	1540	510	232,4	421,3	91	106	4,5	Углеводородная среда и следы водной фазы

Примечание. Объемный состав исходных эмульсий (в %): 3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> (рН = 7) - 50, дизельное топливо - 46-48

также минерализации водной фазы электролитами в ряду: NaCl < CaCl<sub>2</sub> < MgCl<sub>2</sub> по сравнению с пресной водой (рис. 39). Увеличение значений рН водной фазы вызывает снижение глиноемкости обратных эмульсий из-за ускоренной пептизации частиц глины и повышения ее удельной поверхности по сравнению с таковой для водной фазы с кислыми и нейтральными значениями рН.

Вводимые в состав обратных эмульсий мелкодисперсные твердые наполнители, кроме функции утяжелителя, могут выполнять роль регуляторов их стабильности и фильтрации.

Введение в состав обратных эмульсий мела (табл. 30) способствует, кроме роста плотности, увеличению их структурно-реологических свойств и снижению фильтрационных потерь. Одновременно следует отметить, что при объемном содержании ЭС-2 - 2 %, система способна удерживать в своем объеме до 40 % мела, а при содержании ЭС-2 - 4 % - до 80 % мела. С превышением этих содержаний мела в системе резко увеличиваются значения структурно-реологических показателей, и она разрушается. Причиной этого служит недостаточное количество эмульгатора, необходимого для гидрофобизации наполнителя, и его десорбция из состава межфазных слоев, стабилизирующих глобулы водной фазы.

Аналогично мелу действует барит, вводимый в состав обратных эмульсий, стабилизированных ЭС-2 (табл. 31). При этом наблюдается более низкое, относительно мела, влияние барита на реологические параметры обратных эмульсий (рис. 40). Это обусловлено как меньшей удельной поверхностью его частиц по сравнению с частицами мела, так и более низкой, примерно в два раза, адсорбционной способностью в отношении ЭС-2 (см. табл. 30).

При анализе влияния степени минерализации водной фазы на устойчивость обратных эмульсий, наполненных мелом и баритом, установлено, что оно несущественно. Данный факт объясняется, по-видимому, тем, что эти минералы не подвержены пептизации в составе эмульсий с увеличением своей удельной поверхности, как это характерно для бентонитовой глины.

Абразивное действие кварцевого песка на металлический цилиндр ротационного вискозиметра не позволяет в полной мере оценить его влияние на структурно-реологические свойства обратных эмульсий. Отмечено лишь, что эмульсии, содержащие 2 % ЭС-2 при объемном соотношении фаз 50/50 в нормальных условиях, могут без снижения электростабильности вместить в своем составе до 80 % песка фракции  $\leq 0,5$  мм. С повышением температуры, особенно при интенсивном перемешивании системы, вместимость песка резко снижается, что объясняется дополнительной адсорбцией эмульгатора на нем и разрушением межфазных слоев острыми гранями песка.



Таблица 31

Влияние барита на свойства обратных эмульсий

Массовое содержание барита, %	Плотность эмульсии, кг/м <sup>3</sup>	U, В	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_{ор}$ , дПа	$\theta_{IV}$ , дПа	$\theta_{IV}$ , дПа	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	Состав фильтрата
Объемное содержание ЭС-2 - 2 %								
0	1040	160	36	18,8	3	3	10,5	Эмульсия
20	1200	230	42,4	0	3	3	4	Углеводородная среда
40	1350	300	45,1	11,3	3	3	4	То же
60	1480	320	51	31,2	4	6	5	"
80	1570	360	59,4	79,4	4	6	5,5	Углеводородная среда и водная фаза
Объемное содержание ЭС-2 - 4 %								
0	1050	300	40,8	153,1	11	17	9	Эмульсия
20	1210	440	49,5	187,1	21	23	5	Углеводородная среда
40	1360	490	59,6	167,3	23	26	3	То же
60	1490	530	79,7	187,1	24	26	3,5	"
80	1580	540	78,2	221,1	28	31	2,5	"
100	1680	600	92	209,8	34	37	3	"
120	1790	>600	115,8	175,8	33	36	3	"
140	1900	>600	132,9	184,3	37	40	4	Углеводородная среда и водная фаза

Примечание. Объемный состав исходных эмульсий (в %): 3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> (pH = 7) - 50, дизельное топливо - 46-48

Таблица 32

Влияние барита на свойства обратных эмульсий, приготовленных с использованием ромашинской нефти

№ п/п	Массовое содержание барита, %	Плотность эмульсии, кг/м <sup>3</sup>	U, В	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_{ор}$ , дПа	$\theta_{IV}$ , дПа	$\theta_{IV}$ , дПа	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	Состав фильтрата
1	0	1060	>600	342,7	351,5	83	86	3	Углеводородная среда
2	20	1220	>600	476,9	351,5	95	109	2	То же
3	40	1370	>600	564	283,5	109	126	2	"
4	60	1500	460	552,7	394	158	158	3	Углеводородная среда и водная фаза
5	0	978	>600	57,2	107,7	23	32	7	Углеводородная среда
6	40	1287	>600	98	136,1	40	51	3	То же
7	60	1398	>600	117,1	124,7	49	57	3	"
8	80	1472	>600	131,9	130,4	52	62	3	"
9	100	1608	>600	147	133,2	60	72	2,5	"
10	120	1736	>600	209,3	147,4	73	80	2,5	"
11	140	1864	400	281,2	191,3	101	103	3,5	Углеводородная среда и водная фаза

Примечание. Объемный состав эмульсий (в %): ЭС-2 - 2, нефть - 48, 3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> с pH = 7 - 50 (п.1-п.4); ЭС-2 - 2, нефть 68,3 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> с pH = 7 - 30 (п.5 - п.11).



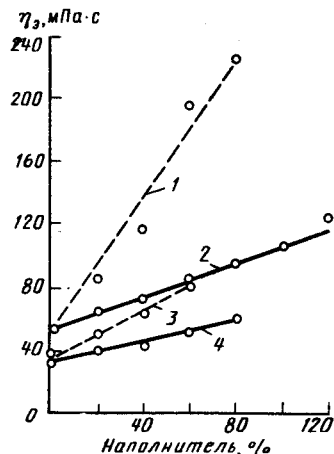


Рис. 40. Зависимость эффективной вязкости обратных эмульсий на основе дизельного топлива, стабилизированных ЭС-2 в количестве 2% (3,4) и 4% (1,2), от содержания наполнителей: 1; 3 — мел; 2; 4 — барит

Исследования по оценке влияния барита на свойства обратных эмульсий, приготовленных с использованием нефтей, проведены на примере нефти Ромашкинского месторождения. При прочих равных условиях (табл. 32) такие эмульсии менее агрегативно устойчивы к действию барита, чем эмульсии на основе дизельного топлива. По-видимому, это связано с наличием в объеме дисперсионной среды меньшего количества активного эмульгатора, который способен гидрофобизировать барит, ввиду его связывания ассоциатами асфальтенов, смол и других высокомолекулярных компонентов нефти. При этом также наблюдается существенный рост значений их структурно-реологических свойств, что ухудшает технологичность таких систем. Для устранения отмеченных недостатков следует снижать объемное водосодержание в эмульсиях (табл. 32, п.5 — п.11), а при необходимости и увеличивать содержание эмульгаторов, что должны учитывать на практике.

#### ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЛЕКТОРА

В ряде технологических процессов гидростатическое давление столба жидкости, находящейся в стволе скважины, должно превышать пластовое давление на определенную величину для предотвращения притока пластовых флюидов в ствол скважины. Ввиду этого используемые рабочие жидкости приобретают свойство более или менее глубоко проникать в пристволенную зону пласта.

Дать однозначный ответ в каждом конкретном случае о глубине проникновения этих жидкостей или их фильтратов в ПЗП на

основании, например, формулы Дарси или других известных уравнений не представляется возможным. Такой ответ затруднен из-за разнообразия составов и свойств продуктивных коллекторов и технологических жидкостей, сложности процессов их физико-химического и гидродинамического взаимодействия между собой и насыщающими пласт флюидами.

Основной опорой для исследователей при этом, на наш взгляд, служит установление общих закономерностей влияния каждого из факторов на их фильтрацию в ПЗП и ее состояние после взаимного контакта между собой.

Сразу следует отметить, что по единодушному мнению всех исследователей фильтрация технологических жидкостей в пласт (за исключением специальных случаев) должна быть минимальной, процесс удаления фильтрата или самой жидкости не должен быть затруднен при пуске скважины в эксплуатацию, а процент восстановления проницаемости коллектора по нефти необходимо иметь максимальным.

По данным ряда отечественных и зарубежных авторов системы на водной основе, в том числе загущенные полимерами, сравнительно легко проникают в образцы естественных кернов без затухания фильтрации. Диапазон коэффициента восстановления проницаемости кернов по нефти  $\beta$  при этом составляет 7,1 — 38,1 %. Введение в их состав твердой фазы (бentonитовая глина, мел и другие) приводит к снижению фильтрации примерно на три порядка. Однако значения  $\beta$  все же остаются чрезвычайно низкими.

Р.К. Рахматуллин и Н.М. Касьяновым показано, что при фильтрации в керн полимерных растворов с мелом, бентонитовой глиной и последующей кислотной обработке, величина  $\beta$  составляет 57,8 и 24,6 % соответственно. Это свидетельствует о важности учета химического строения используемых в промысловых условиях наполнителей рабочих жидкостей. Следует также учитывать, что твердые минеральные добавки (мел, барит, сидерит и другие) коагулирующие ПЗП, удаляются из фильтрационных каналов пласта при депрессии на него, а для сжимаемых материалов (глина, асбест) этот процесс чрезвычайно затруднен.

В результате действия капиллярных эффектов, твердая фаза, содержащаяся в водных системах, не может в полной мере предотвратить проникновение фильтратов в продуктивный коллектор. Например, расчетами В.М. Карпова с сотрудниками при анализе материалов по десятикам пробуренных скважин Самотлорского месторождения установлено, что глубина зоны проникновения фильтрата буровых жидкостей на водной основе в ПЗП в зависимости от проницаемости коллекторов изменяется с 1,68 до 2,88 диаметра ствола скважины.

Многочисленные результаты промысловых исследований, полученные как у нас в стране, так и за рубежом, свиде-



тельствуют о том, что при использовании технологических жидкостей на водной основе в процессах первичного и вторичного вскрытия продуктивных пластов, глушения скважин и других операциях, связанных с их попаданием в ПЗП, имеют место длительные сроки освоения скважин и снижения потенциально возможных дебитов по нефти. Вызывается это рядом факторов, основные из которых следующие:

набухание гидратирующихся частиц, содержащихся в горной породе, слагающей нефтенасыщенный коллектор, со снижением эффективного диаметра фильтрационных каналов, также отрыв при этом слабо связанных частиц породы, их миграция по каналам и образование пробок в местах сужения пор;

частичная или полная коагуляция пор коллектора мелкодисперсными твердыми частицами глин и утяжелителей из состав рабочих жидкостей;

кристаллизация минеральных солей в каналах пласта при условиях, способствующих протеканию этого процесса;

коагуляция коллектора не растворимыми в пластовых условиях осадками, образующимися при взаимодействии пластовых вод и минерализованных технологических жидкостей, ввиду различия их ионного состава и значений pH;

образование высоковязких и стойких водонефтяных эмульсий (как прямых, так и обратных);

оттеснение в глубь пласта нефти из нефтесодержащих пропластков с изменением фазовой проницаемости коллектора и протеканием некоторых других микропроцессов: охлаждения ПЗП и выпадение в каналах пласта асфальто-смолистых и парафинистых отложений (АСПО) из состава нефти, образование колоний микроорганизмов, которые зависят от термобарических условий эксплуатируемого месторождения.

Обратные эмульсии, ввиду своей углеводородной природы и дисперсного характера, в этом плане практически лишены недостатков, присущих системам на водной основе.

Рассмотрим результаты стендовых испытаний фильтрации обратных эмульсий через естественные и искусственные образцы кернов в сравнении с системами на водной основе, их влияние на коэффициент  $\beta$ , а также некоторые данные по оценке этих параметров, полученные в промысловых условиях.

Теоретическими расчетами и экспериментами отечественных и зарубежных авторов показано, что условием свободного перемещения эмульсий и мелкодисперсных частиц по пласту является превышение осредненного диаметра фильтрационных каналов над размерами дисперсных фильтрующихся частиц в 10 и более раз.

Исходя из реального размера глобул обратных эмульсий, приготовляемых в промысловых условиях (преимущественно 10 мкм и более), можно предположить, что их устойчивая филь-

трация возможна лишь при средних диаметрах проводящих каналов пласта более 100 мкм, характерных для трещин и наиболее крупных поровых каналов терригенных коллекторов.

Так, М.Е. Стасюк с соавторами [2] готовили естественные образцы кернов Баженовской свиты Салымского месторождения путем их продольного раскола на две половины и последующим соединением с моделированием микротрещин раскрытостью 15; 60 и 105 мкм. При фильтрации через них глинистого раствора, а также утяжеленных и не утяжеленных баритом обратных эмульсий ( $T=80^\circ\text{C}$ ) отмечалось полное проникновение жидкостей лишь в трещины с раскрытостью 105 мкм. Величина  $\beta$  после этого составила 50 % как для глинистого раствора, так и для эмульсии. В керны же с раскрытостью трещин 15 и 60 мкм отмечалась частичная фильтрация составов на глубину 2-3 мм. При этом снижение проницаемости от воздействия глинистого раствора выше, чем обратной эмульсии на 10-18 и 24-23 % соответственно. Утяжеленная баритом эмульсия снижает проницаемость кернов по нефти в тем большей степени, чем меньше раскрытость трещин, что объясняется по-видимому коагулирующими свойствами твердой фазы. Начальный градиент перепада давления, необходимый для восстановления фильтрации после контакта с эмульсиями, был примерно в 3-4 раза ниже, чем с глинистым раствором, и составлял десятые доли мегапаскалей.

Из приведенных данных можно сделать еще один практический вывод о том, что проникновение обратных эмульсий в наиболее высокопроницаемые и, как правило, наиболее обводненные интервалы продуктивного пласта со снижением их последующей проницаемости может способствовать ограничению притока пластовых вод в ствол скважины.

Н.М. Касьяновым и Р.К. Рахматуллиным исследована фильтрация различных по составу обратных эмульсий на основе дизельного топлива (табл. 33) в естественные экстрагированные керны девонского песчаника Ромашкинского месторождения. Исходная нефтепроницаемость кернов составляла 0,344 - 1,029 мкм<sup>2</sup>. С использованием формулы [49]

$$D_{\pi} = 2 \sqrt{\frac{8k\varphi}{m}}, \quad (24)$$

где  $\varphi=2,3$ , а  $m=0,23$ , был вычислен осредненный диаметр поровых каналов кернов  $D_{\pi}$ , который находился в пределах 10-18 мкм.

Эмульсия (см. табл. 33, п.1) при этом фильтровалась в керн с проницаемостью 0,568 мкм<sup>2</sup> без затухания фильтрации при репрессии 5 МПа. Это можно объяснить как значительным перепадом давления, так и размерами глобул такой модельной эмульсии в диапазоне 1-2 мкм.



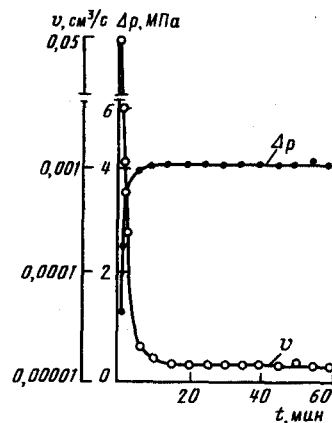


Рис.41. Изменение перепада давления и скорости фильтрации на образце керна в зависимости от времени для обратной эмульсии п.2 (табл.33)

Введение в состав этой эмульсии 1 % бентонитовой глины резко снижало скорость ее фильтрации и глубину проникновения фильтрата (рис. 41). Отмечено также, что значения  $\beta$  керна выше при образовании в составе эмульсии (см. табл. 33, п.4) диспергирующейся в углеводородах до коллоидных размеров олеоглины, чем при сохранении ею своих нативных свойств (эмульсия п.2).

Наиболее низкие значения  $\beta$  керна были получены после контакта их с эмульсией п. 5 (табл. 33) на основе порошкообразных эмульгаторов, но все же они во всех опытах были очень высокими и составляли в среднем 95-99 %. При этом глубина проникновения фильтрата эмульсий п.2-п.5 (табл. 33) не превышает 10 мм.

Таким образом, введение в состав обратных эмульсий, как и систем на водной основе, даже незначительного количества мелкодисперсных наполнителей предпочтительно гидрофобной природы резко снижает фильтрацию в керн без существенного уменьшения коэффициента последующей нефтепроницаемости.

Приведенные в работе зарубежные данные сравнительных результатов расчетов для модели скважины диаметром 254 мм, пересекающей горную породу пористостью 36%, свидетельствуют также о том, что проникновение фильтрата обратной эмульсии, содержащей мелкодисперсные добавки для регулирования ее свойств, происходит примерно в 5 раз медленнее, а глубина зоны проникновения примерно в 2,5 раза ниже, чем для лучших водных растворов.

Обобщая изложенное, можно заключить, что мелкодисперсные добавки – наиболее эффективные регуляторы фильтрационных свойств обратных эмульсий. При этом диаметр таких частиц  $D_p$  по отношению к осредненному диаметру пор коллектора

Таблица 33

Состав и свойства обратных эмульсий на основе дизельного топлива и раствора хлористого кальция с объемным соотношением фаз в/м - 60/40

№ п/п	Реагент-эмульгатор	Содержание реагентов, %	$\rho$ , кг/м³	$\eta$ , мПа·с	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа	$\Phi$ , см³	U, в
1	Эмультал	1,5						
	СМАД-1	6	1110	98	25	25	-	310
2	Эмультал	1,5						
	СМАД-1	5						
	Бентонит	1	1110	217	75	80	0,7	220
3	Эмультал	1,5						
	СМАД-1	5						
	Бентонит	1						
	Мел	4	1110	177	110	150	0,6	230
4	СМАД-1	4						
	Бентонит	1						
	АБДМ-хлорид	1						
	СаО	2	1120	155	85	170	1,2	520
5	Порошкообразные кальциевые и магниевые мыла окисленного петролатума	6						
	Олеофильный гумат	2	1090	188	60	110	0,8	600

должен находиться в пределах  $3D_p < D_n < 10D_p$ , а оптимальное количество добавок должно составлять 2-10% [8].

Роль добавок заключается в создании на фильтрационной поверхности коллектора сводовых перемычек. В результате этого происходит быстрое и эффективное закупоривание устья пор и образуется прочный слой дисперсных частиц, который препятствует более глубокому проникновению в пласт не только твердой фазы, но и фильтрата жидкости.

В этом случае, согласно Г. Мэли, исходная нефтепроницаемость коллектора может быть практически полностью восстановлена. При глубоком проникновении твердых частиц в пласт он будет закупорен изнутри и вероятность полного восстановления его проницаемости очень низка.

Как указывалось ранее, оптимальными по химическому составу твердыми наполнителями для обратных эмульсий являются растворимые в кислотах (мел, сидерит, оксид кальция), пластовой воде (хлористый натрий и кальций) или нефти (высокоокисленный битум, полимеры, гидрофобная глина) мелкодисперсные реагенты.



Известно, что увеличение вязкости обратных эмульсий положительно сказывается на снижении их фильтрации как в поверхностных, так и пластовых условиях. Однако экспериментальными исследованиями Э.С. Сенкевича установлено, что глубина проникновения структурированных жидкостей, в том числе и обратных эмульсий, в большей степени определяется не их реологическими, а структурно-механическими характеристиками, в первую очередь, значениями СНС. Глубина проникновения их в пласт, при прочих равных условиях, подчиняется следующей формуле:

$$l = \frac{\Delta p R_r}{\theta_1} \quad (25)$$

где  $l$  – глубина проникновения, м;  $\Delta p$  – действующий перепад давления, МПа;  $R_r$  – гидравлический радиус фильтрационного канала, м;  $\theta_1$  – СНС жидкости в покое за время движения ее в канале, дПа.

Данная зависимость подтверждена в более поздних экспериментах Л.А. Ковалевой и Н.Н. Галаян [12] на моделях нефтяных пластов с различной проницаемостью.

Следует отметить, что в промысловых условиях при оценке влияния технологических жидкостей на состояние ПЗП более полную и комплексную характеристику дает не коэффициент восстановления проницаемости, а гидродинамический показатель отношения продуктивности (ОП) скважин (удельной продуктивности) до и после воздействия жидкости на продуктивный пласт.

В ряде работ содержатся противоречивые данные по оценке влияния фильтрата обратных эмульсий на состояние ПЗП. С достоверностью можно утверждать, что если он представлен углеводородной средой с растворенными в ней ПАВ, то будет наблюдаться растворение АСПО в порах коллектора, гидрофобизация их стенок, разрыв пленок воды, снижение остаточной водонасыщенности и, как следствие, повышение фазовой проницаемости по нефти за счет капиллярных эффектов. При содержании в составе фильтрата обратной эмульсии на первом этапе будет происходить ее упрочнение (загущение) в водонасыщенных фильтрационных каналах и разжижение в нефтенасыщенных каналах пласта. Это также должно положительно сказаться на фильтрационных характеристиках ПЗП.

Заключение некоторых авторов о возможности образования при этом стойких водонефтяных эмульсий, препятствующих последующему притоку нефти к забою скважин, не находит своего экспериментального подтверждения.

Ранее отмечалось, что коэффициент  $\beta$  кернов после контакта их с различными составами обратных эмульсий как самостоятельно фильтрующихся, так и отдающих только дисперсионную

среду приближается к 100%. В случае же использования в эмульсиях вместо нефти или в композиции с ней эффективных углеводородных растворителей АСПО возможен даже рост дебитов скважин по нефти.

Более полному пониманию предложений и экспериментальных данных по вопросам образования эмульсий в ПЗП, их проникновению в нее и последующему обратному вытеснению, а также влиянию этих факторов на последующую фильтрацию нефти или воды к забою скважины способствует рассмотрение коллоидно-химических условий образования и разрушения эмульсий.

Во-первых, согласно представлениям Банкрофта, условие образования обратной эмульсии – превышение поверхностного натяжения водной фазы на границе с воздухом над таковым для углеводородной среды, облегчается при более низкой вязкости водной фазы по сравнению с углеводородной средой, что характерно для воды и нефти в пластовых условиях.

Во-вторых, образование эмульсий предусматривает постепенное прибавление водной фазы к углеводородной среде в динамических условиях и при предпочтительном смачивании поверхности, в которой происходит диспергирование воды, нефтью. Это будет иметь место при проникновении менее вязких жидкостей на водной основе (без водорастворимых ПАВ) в нефтенасыщенные (гидрофобные) каналы ПЗП со стороны ствола скважин (особенно нагнетательных) и затруднено при аналогичной фильтрации более вязкой нефти через водонасыщенные (гидрофильные) каналы пласта.

В-третьих, закачка или попадание в ПЗП углеводородных растворов ПАВ, фильтратов обратных эмульсий или самих эмульсий будет способствовать образованию или упрочнению обратных эмульсий предпочтительно в водонасыщенных каналах пласта с постепенным затуханием процесса фильтрации. Последующая обратная фильтрация через эти каналы воды приведет к возрастанию вязкости обратных эмульсий, а нефти, наоборот, – к их разжижению и более легкому вытеснению из пласта.

Подтверждением этому служат факты снижения водосодержания добываемой продукции скважин после их глушения обратными эмульсиями. Кроме того, по данным Э.С. Сенкевича, глубина проникновения обратных эмульсий в модель фильтрационного канала раскрытостью 0,6 мм, приготовленного из стеклянного капилляра, при перепаде давления  $5 \cdot 10^3$  МПа снижалась с 0,85 до 0,51 м в случае замены в канале модели нефти на модель пластовой воды.

В-четвертых, при попадании в ПЗП водных растворов ПАВ (поверхностное натяжение воды в этом случае будет ниже такового нефти) должно происходить образование прямых эмульсий, загущающихся от фильтрации через них нефти к забою скважин и разжижающихся при фильтрации воды.



Обоснованием второго предположения служат экспериментальные данные Ф.Г. Здорова. Им при прокачке через безглинистые образцы кернов с проницаемостью 0,5 и 0,15 мкм<sup>2</sup>, предварительно насыщенные обезвоженной (смолистой) нефтью, фильтрата бурового раствора (вода) с общей минерализацией 17,032 г/дм<sup>3</sup> и pH = 8,36 установлено следующее.

1. Проницаемость образцов кернов не влияет на особенности фильтрации фаз.

2. Отмечается образование обратной эмульсии с размерами глобул от 1-2 до 100 мкм.

3. Водосодержание таких эмульсий составляет менее 30%, что свидетельствует о сравнимости значений их вязкости с вязкостью нефти.

4. При прокачке нефти через водонасыщенные керны или керны, где предварительно был закачан водный фильтрат, не установлено влияние эмульсиеобразования на процесс ее фильтрации.

В.А. Сидоровским в 1963 г. описано получение газированной обратной эмульсии на устье скв. 4 Мегионского месторождения при ее освоении после вскрытия глинистым раствором. Она состояла из попутного нефтяного газа (5-8 %), пластовой воды пониженной плотности (20-60 %), нефти (30-74 %) и механических примесей (0-2 %). По всем признакам механические примеси были продуктами промывочной жидкости. Анализ проб эмульсий с глубины 1900 м и ее сравнение с пробами на выкиде агрегата свидетельствовали об образовании эмульсии в ПЗП при проникновении в пласт промывочной жидкости или ее фильтрата.

В пользу четвертого предположения свидетельствуют экспериментальные данные из работы Н.М. Касьянова и Р.К. Рахматуллина. Авторы на образцах кернов Ромашкинского месторождения исследовали влияние пластовой воды и 0,1%-ных растворов ОП-10 и сульфанола ГП-3 на фильтрационные характеристики этих кернов в условиях максимально приближенных к пластовым. Данные этих экспериментов (табл. 34) свидетельствуют о снижении нефтепроницаемости кернов в полтора и более раза после фильтрации растворов ПАВ по сравнению с пластовой водой. Наряду с относительно более высокой проницаемостью растворов ПАВ в керн - это служит подтверждением факта образования стойких прямых эмульсий, затрудняющих продвижение нефти к выходу из керна.

Кроме того, из нефтепромысловой практики известно, что закачка водных растворов ПАВ эффективна для обработок нагнетательных скважин, но малоэффективна для эксплуатационных, где такие ПАВ способствуют гидрофилизации ПЗП, образованию прямых эмульсий и преждевременному обводнению скважин. В

Таблица 34  
Влияние пластовой воды и водных растворов ПАВ на фильтрационные характеристики образцов кернов

Исследуемая жидкость	$k_f$ , мкм <sup>2</sup>	Вязкость исследуемой жидкости, мПа·с	Средняя относительная проницаемость кернов для фильтра-та, мкм <sup>2</sup>	Перепад давления при обратной фильтра-ции нефти, МПа	Средняя фазовая проницаемость для нефти, мкм <sup>2</sup>	$k_{ср}$ , мкм <sup>2</sup>	ОП
Пластовая вода	0,758	4,7	0,285	1	0,157	0,306	0,404
				2	0,173	0,331	0,437
				3	0,177	0,336	0,444
0,1%-ный водный раствор ОП-10	0,559	5,4	0,492	1	0,088	0,182	0,326
				2	0,104	0,206	0,326
				3	0,115	0,225	0,403
0,1%-ный водный раствор сульфанола	0,636	4,5	0,445	1	0,055	0,124	0,195
				2	0,059	0,133	0,208
				3	0,067	0,148	0,232

нагнетательных же скважинах, наряду с отмывом поверхности капиллярных каналов пласта от пленочной нефти, происходит разрушение обратных эмульсий, коагулирующих нефтенасыщенные каналы ПЗП, с образованием прямых эмульсий в них и, как следствие, эффективное перераспределение фильтрационных потоков нагнетаемой воды.

Таким образом, фильтрация стабильных обратных эмульсий в пласт обуславливается их дисперсным составом, значениями СНС, а также видом, размерами и концентрацией мелкодисперсных добавок. Влияние же обратных эмульсий или их углеводородных фильтратов на коэффициент восстановления проницаемости ПЗП по нефти будет изменяться от незначительного снижения до роста с одновременным уменьшением обводненности добываемой продукции. Наиболее значимую роль при этом будут играть химический состав эмульсий и мелкодисперсных добавок.

#### АНТИКОРРОЗИОННЫЕ И СЕРОВОДОРОДНЕЙТРАЛИЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Значительное число ремонтных работ в скважинах связано с коррозионной активностью добываемых пластовых флюидов и используемых технологических жидкостей на водной основе по отношению к подземному металлическому оборудованию.

При этом возможна как общая коррозия, обусловленная присутствием в этих жидкостях агрессивных ионов электролитов и



привносимого с поверхности кислорода, так и связанная с наличием в составе добываемой продукции скважин кислотных газов.

Известно, что углеводородные жидкости, в том числе обратные эмульсии, обладают значительно меньшей коррозионной активностью по отношению к металлам в сравнении с водными системами. Вместе с тем представляет интерес малоисследованная оценка степени влияния компонентного и объемного составов фаз обратных эмульсий на скорость общей коррозии стали. Были гравиметрическим методом проведены данные исследования для обратной эмульсии, стабилизированной ЭС-2.

В целях ускорения испытаний выбрана сталь марки Ст3 с низкими антикоррозийными свойствами. Образцы из нее размером  $100 \times 10 \times 1$  мм выдерживали 5 ч в  $250 \text{ см}^3$  обратной эмульсии при  $20^\circ \text{C}$  в открытых химических стаканах, а при повышенных температурах – герметичном лабораторном автоклаве.

Исследования по влиянию концентрации ЭС-2 на скорость коррозии стали  $K$  в среде обратных эмульсий, приготовленных на основе дизельного топлива и наиболее агрессивного 3 моль/дм<sup>3</sup> раствора  $\text{CaCl}_2$  ( $\text{pH} = 7$ ), с объемным соотношением фаз 1:1 свидетельствуют о том, что увеличение содержания ЭС-2 с 1 до 4% снижает величину  $K$  незначительно (с 0,1036 до 0,0857 г/(м<sup>2</sup>·ч)).

Несколько иное поведение в скорости коррозии наблюдается с увеличением минерализации водной фазы эмульсий, стабилизированных в количестве 2% ЭС-2. При этом наиболее агрессивные эмульсии на основе пресной воды и 3 моль/дм<sup>3</sup> раствора  $\text{CaCl}_2$  имеют скорость коррозии 0,0964 г/(м<sup>2</sup>·ч), а наименее – моль/дм<sup>3</sup> раствора  $\text{CaCl}_2$  – 0,0196 г/(м<sup>2</sup>·ч).

Агрессивность эмульсий на пресной воде объясняется разреженностью адсорбционных слоев эмульгатора на водных глобулах и диффундированием водной фазы с повышенным содержанием растворенного в ней кислорода к поверхности металла. Наряду со снижением концентрации кислорода в растворе 3 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CaCl}_2$ , возрастает концентрация агрессивных ионов электролита, что также ускоряет скорость течения коррозии. Эмульсии на основе 5 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CaCl}_2$  содержат в своем составе наименьшее количество растворенного кислорода, а подвижность ионов электролита в них снижена как за счет насыщения раствора, так и за счет более прочной стабилизации водной фазы адсорбционными слоями эмульгатора.

Рост объемного водосодержания 3 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CaCl}_2$  в обратных эмульсиях, стабилизированных 2% ЭС-2, с 50 до 70% снижает скорость коррозии с 0,0964 до 0,0518 г/(м<sup>2</sup>·ч). Это объясняется, по-видимому, увеличивающейся структурированностью эмульсий и их межфазных слоев. Ввиду этого растворимость кислорода в них и подвижность ионов электролита снижаются.

Существенно ниже скорость коррозии при замене дизельного топлива в обратных эмульсиях на нефть как при  $20^\circ \text{C}$ , так и при более высоких температурах (рис. 42). Это также объясняется повышением структурно-реологических свойств и стабильности таких эмульсий. Однако в этом случае существенную роль играет наличие в составе эмульсий искусственных эмульгаторов. Так, обратная эмульсия, приготовленная на основе одной нефти Ромашкинского месторождения и 3 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CaCl}_2$  с объемным соотношением фаз 1 : 1, имеет значения  $K = 0,2464$  г/(м<sup>2</sup>·ч), а с введением в ее состав ЭС-2 в количестве 2% – 0,0589 г/(м<sup>2</sup>·ч) при измерении в открытых химических стаканах.

Таким образом, увеличение стабильности обратных эмульсий, вызывающее снижение подвижности агрессивных ионов электролитов в составе водной фазы, возрастание ее структурно-реологических свойств, способствующее уменьшению растворимости агрессивных газов, снижает скорость коррозии стали в среде таких эмульсий. Очевидно, что на значения этого параметра обратных эмульсий будет существенно влиять химическое строение эмульгаторов, а также pH водной фазы и ее ионный состав с сохранением закономерностей, изложенных ранее.

Что же касается такого агрессивного газа как сероводород, нередко содержащегося в продукции скважин, то его растворимость в технологических жидкостях представляет собой положительный фактор. Выделение  $\text{H}_2\text{S}$  на устье скважин отрицательно влияет на условия работы обслуживающего персонала и состояние окружающей среды при бурении скважин и проведении в них ремонтных работ.

Как свидетельствует практика, обычные технологические жидкости на водной основе практически не обладают нейтрализующим действием в отношении газообразного сероводорода.

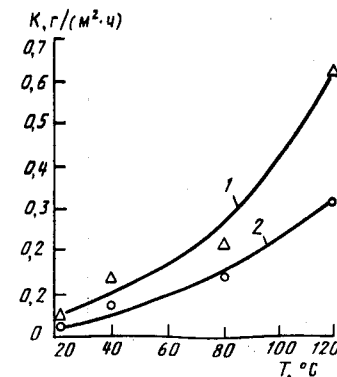


Рис.42. Зависимость скорости коррозии стали марки Ст3 в среде обратной эмульсии, стабилизированной 2% ЭС-2, на основе дизельного топлива (1) и нефти Ромашкинского месторождения (2) от температуры



Например, последний легко проникает через столб такой ЖГ, и его концентрация на устье скважины в период проведения подземного ремонта доходит до опасных значений.

Л.К. Мухиным и В.Л. Заворотным изучено поведение обратных эмульсий в условиях сероводородной агрессии, а также исследованы их защитные свойства в этих условиях по отношению к стали. Данные по оценке этого влияния приведены в табл. 35, 36.

Для испытаний использовали образцы стали группы прочности Д размером 20×50×5 мм, которые помещали в колбы с обратными эмульсиями и выдерживали их в течение 900 ч при 20°С с периодическим перемешиванием магнитной мешалкой. Эмульсии, обработанные H<sub>2</sub>S, периодически подсыщали сероводородом из аппарата Киппа. О полном насыщении судили по изменению

Таблица 35

Состав, свойства обратных эмульсий и их антикоррозионная устойчивость

Компоненты эмульсий		Свойства обратных эмульсий						
наименование	массовое содержание, %	U, В	T <sub>500</sub> , с	θ <sub>1</sub> , дПа	θ <sub>10</sub> , дПа	Ф, см <sup>3</sup>	K при 20°С, г/(м <sup>2</sup> ·ч)	K при 80°С, г/(м <sup>2</sup> ·ч)
Дизельное топливо	31,73 35,39							
Окисленный петролатум	1,81	$\frac{300}{300}$	$\frac{13}{15}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{22}{20}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{1 \cdot 10^{-3}}{0}$	-
CaCl <sub>2</sub>	23,57							
CaO	0,75							
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,75							
Дизельное топливо	41,6							
Вода	45,5	$\frac{300}{300}$	$\frac{16}{21}$	$\frac{33}{52}$	$\frac{42}{56}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{3,4 \cdot 10^{-2}}$
Укранин-2	4							
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,2							
Дизельное топливо	44,3							
Вода	50							
Эмультал	1,6	$\frac{200}{50}$	$\frac{10}{10}$	$\frac{9}{0}$	$\frac{12}{1}$	$\frac{4}{8}$	$\frac{0}{0}$	
СМАД-1	3,4							
NaCl	11,8							

Примечание. В числителе - значения исходных эмульсий, в знаменателе - насыщенных сероводородом.

Таблица 36  
Свойства обратных эмульсий, насыщенных сероводородом

Показатели эмульсий	Эмульсии на основе		
	окисленного петролатума	украина-2	эмультала
Содержание растворенного H <sub>2</sub> S:			
г/дм <sup>3</sup>	1,7	16,6	0,5
м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	1,12	10,9	0,33
Содержание связанного H <sub>2</sub> S (в виде сульфидов, растворимых и нерастворимых, на разлагающихся до 80°С):			
г/дм <sup>3</sup>	1	36,3	0,2
м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	0,62	23,97	0,13
Общее содержание H <sub>2</sub> S:			
г/дм <sup>3</sup>	2,7	52,9	0,7
м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	1,74	34,9	0,46
pH водной вытяжки:			
исходной	9,7	12	8,4
насыщенной H <sub>2</sub> S	10,9	11,6	8,1
Щелочность, см <sup>3</sup> 0,1 н. раствора H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :			
исходной	2	120	0
насыщенной H <sub>2</sub> S	1,7	22	0

концентрации H<sub>2</sub>S в газе до и после барботера на хроматографе ЛХМ-8МД с колонкой длиной 1 м, диаметром 4 мм, заполненной полисорбом-1.

Испытания при 80°С проводили в герметичном автоклаве, который нагревали в течение 3 ч.

Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом.

Концентрацию связанного и растворенного сероводорода определяли продувкой азотом с последующим йодометрическим титрованием, либо прямым потенциометрическим титрованием аммиаком азотнокислого серебра с использованием сульфидсеребряного электрода.

Как видно из данных (см. табл. 35), все обратные эмульсии, за исключением эмульсии на основе эмультала, устойчивы к воздействию H<sub>2</sub>S в больших его концентрациях. Это можно объяснить как высокими значениями pH водной фазы, которая частично нейтрализует сероводород, так и высоким бронирующим эффектом глобул межфазными слоями кальциевых мыл окисленного петролатума и моноэтаноламидов из состава украина-2. При этом металлические мыла не взаимодействуют с H<sub>2</sub>S, а моноэтаноламиды не теряют своих защитных свойств в условиях



Удельная адсорбция активной основы эмульгатора ЭС-2 из бензольных растворов на мелкодисперсных минералах

Массовое содержание ЭС-2, %	Температура проведения опыта, °С	Время проведения опыта, ч	Адсорбция ЭС-2 на			
			бentonитовой глин (S <sub>уд</sub> =36,8152 м <sup>2</sup> /г)	меле (S <sub>уд</sub> = 2,5751 м <sup>2</sup> /г)	песке (S <sub>уд</sub> = 0,4076 м <sup>2</sup> /г)	барите (S <sub>уд</sub> = 0,7583 м <sup>2</sup> /г)
0,5	20	3	8,5/0,23	5,6/2,17	1,7/4,17	1,2/1,58
2,5	20	3	10/0,27	10/3,88	4,1/10,79	3,1/4,09
5	20	3	21/0,57	13,2/5,13	6,8/16,69	5,5/7,38
7,5	20	3	20,8/0,56	13,2/5,13	6,1/14,97	-
5	50	3	21,6/0,59	12,6/4,89	6,7/16,44	5,8/7,65
5	70	3	28,2/0,77	9,1/3,53	7/17,17	2,9/3,82
5	20	0,5	12,9/0,35	8,4/3,26	6,1/14,97	4/5,27
5	20	1	22,7/0,62	13,5/5,24	6,3/15,46	5,2/6,86
5	20	24	23,7/0,64	12,4/4,82	7,1/17,42	-

Примечание. В числителе адсорбция в мг/г, в знаменателе - в мг/м<sup>2</sup>.

подтверждает необходимость использования для стабилизации таких эмульсий ПАВ комплексного действия, а также предпочтительность применения СЖК или продуктов кислотного характера для гидрофобизации барита при его вводе в состав обратных эмульсий.

Исследования закономерностей удельной адсорбции активной основы эмульгатора нефтехим-1 позволили заключить, что она аналогична таковой для эмульгатора ЭС-2. При этом абсолютные ее значения несколько выше на меле, песке и барите и примерно в три раза выше на бентонитовой глин. Это объясняется его более высокой поверхностной активностью и основностью, а также меньшей посадочной площадкой на активных участках минералов.

Анализ высушенных при 105°С образцов минералов с адсорбированными эмульгаторами на дериватографе "Паулик Эрден" (Венгрия) до температуры 150°С свидетельствует о необратимости их связи с минералами, т.е. хемосорбции.

Использование обратных эмульсий в качестве промывочных жидкостей при проходке интервалов, сложенных гидратирующими минералами, приводит к наполнению эмульсии этими минералами. Предварительную оценку агрегативной устойчивости обратных эмульсий к такому наполнению в лабораторных условиях удобно проводить при анализе изменения электростабильности в зависимости от количества введенного в них бентонитового глинопорозка.

Литературные данные и экспериментальные исследования авторов свидетельствуют о том, что глиноемкость обратных эмульсий линейно возрастает при увеличении концентрации эмульгаторов, снижении объемного водосодержания системы, а

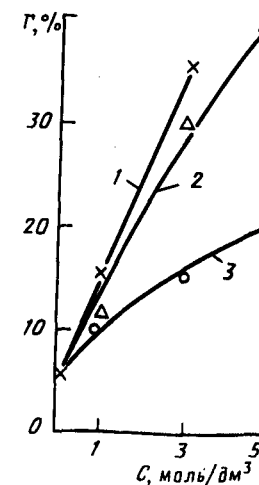


Рис. 39. Зависимость глиноемкости Г обратных эмульсий на основе дизельного топлива, стабилизированных 2% ЭС-2, от минерализации при различном ионном составе водной фазы: 1 - MgCl<sub>2</sub>; 2 - CaCl<sub>2</sub>; 3 - NaCl



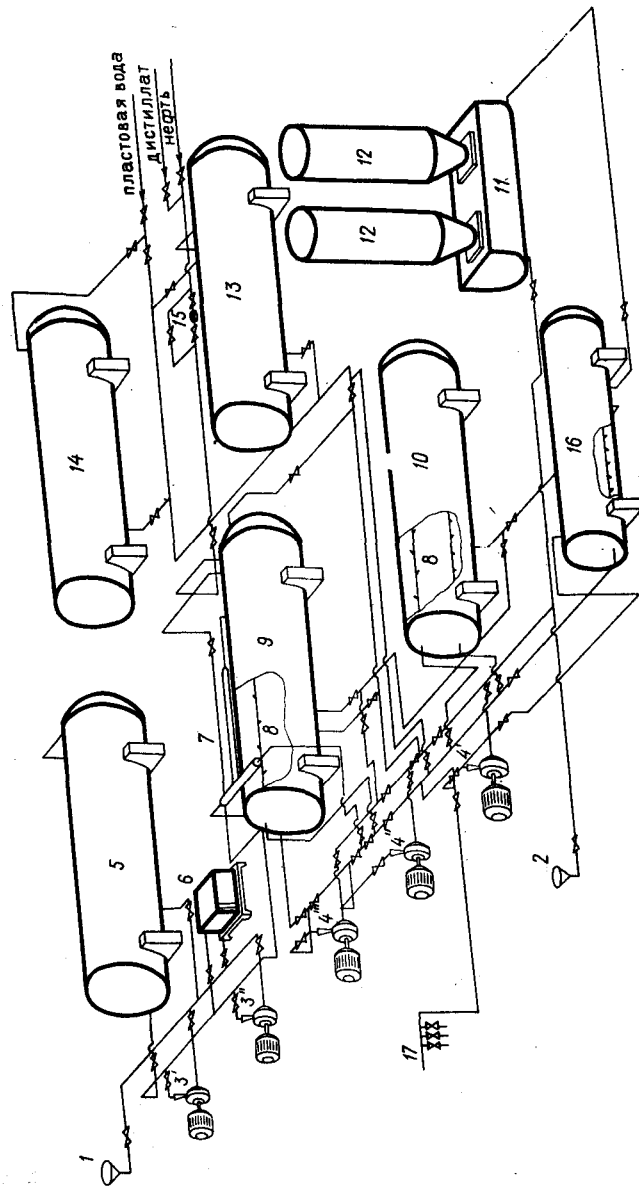


Рис. 43. Принципиальная технологическая схема стационарной установки по приготовлению обратных эмульсий

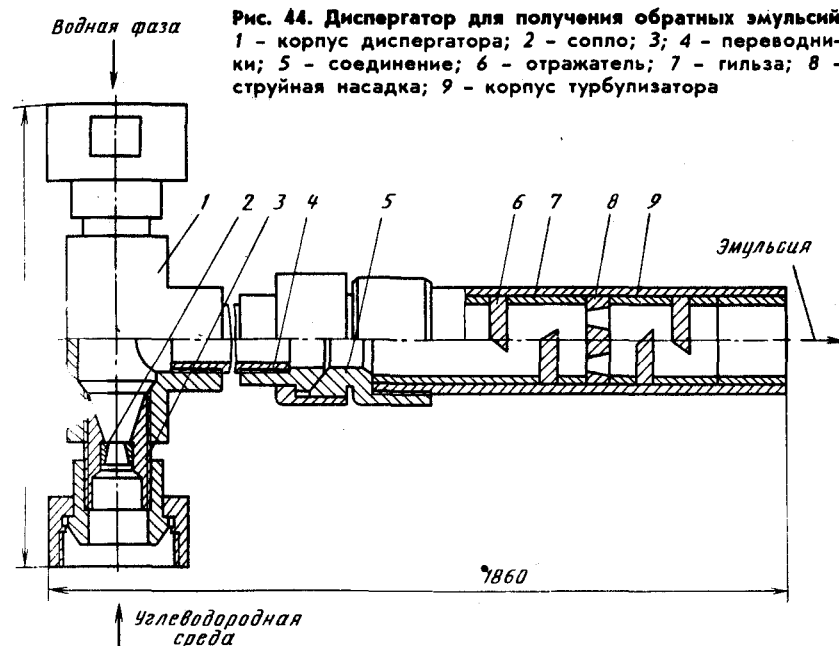


Рис. 44. Диспергатор для получения обратных эмульсий: 1 - корпус диспергатора; 2 - сопло; 3, 4 - переходники; 5 - соединение; 6 - отражатель; 7 - гильза; 8 - струйная насадка; 9 - корпус турбулизатора

енными встречно направленными соплами и турбулизатором (рис. 44). Внутренний диспергатор 8 (см. рис. 43) - вспомогательный, представляет собой трубу диаметром 100-150 мм, длиной равной длине резервуара 9. К одному торцу его подведена нагнетательная линия от насосов 4. Второй торец трубы заглушен. По бокам трубы, с обеих сторон, на расстоянии 300-500 мм друг от друга приварены трубки-сопла диаметром 20 мм и длиной 150-200 мм. Внутренний диспергатор располагается в верхней трети резервуара-смесителя и предназначен для выравнивания состава эмульсии по всему объему резервуара 9 (внутренняя полость этого резервуара не должна иметь перегородок). Резервуар 5 предназначен для хранения эмульгатора. Мерная емкость 6 служит его дозирующим устройством.

Резервуар 10 с двумя внутренними диспергаторами служит хранилищем готовой эмульсии. Его объем должен быть равным или большим объема резервуара-смесителя 9. Два внутренних диспергатора (аналогично диспергатору 8 резервуара 9) предназначены для перемешивания и выравнивания эмульсии после длительного хранения. Резервуары 11, 12, 16 составляют узел утяжеления обратной эмульсии твердыми утяжелителями. Этот узел не всегда включается в схему установок. Он необходим в районах с аномально высокими пластовыми давлениями. Там, где



плотность обратной эмульсии, достигаемая за счет плотности водной фазы, оказывается недостаточной для успешного глушения скважин, т.е. для получения эмульсий с плотностью выше 1300 кг/м<sup>3</sup>.

Вертикальные резервуары-бункеры 12 предназначены для хранения и дозировки барита. Нижняя часть этих бункеров выполнена в виде конуса и заканчивается шиберной задвижкой, с помощью которой регулируют подачу утяжелителя. В желобе 11 твердый утяжелитель соединяется с потоком эмульсии. Выравнивание утяжелителя в объеме эмульсии происходит в резервуаре 16. Резервуары 13 и 14 служат для хранения водного раствора соли, углеводородного растворителя и т.д.

В качестве рабочих грузовых насосов 4 могут быть использованы центробежные фекальные или шламовые насосы с подачей 150-250 м<sup>3</sup>/ч и напором 40-50 м водяного столба, например 5Ф6 или 6Ш8. Такие насосы обеспечивают возможность приготовления обратных эмульсий с условной вязкостью до 800 с.

В качестве насосов 3, перекачивающих и дозирующих эмульгатор, используют шестеренчатые насосы с подачей до 30 м<sup>3</sup>/ч, например, РЗ-304 или РЗ-30.

Температура приготовления и хранения обратных эмульсий должна быть положительной. Наиболее предпочтителен диапазон температур 20-30°С. Поэтому резервуары 5, 9, 10, 16 необходимо оборудовать паронагревателями (змеевиками), а соответствующие трубопроводы - пароспутниками. Как резервуары, так и трубопроводы теплоизолируют.

Место строительства установок выбирают, как правило, в центре месторождения вблизи от установок подготовки нефти, на открытой площадке. Это позволяет сократить транспортные расходы на доставку обратной эмульсии к скважинам, обеспечить установку электроэнергией, паром, нефтью, дистиллятом с наименьшими затратами и снизить пожароопасность.

Обратные эмульсии, при наличии всех исходных компонентов, готовят следующим образом. В резервуар-смеситель 9 подают расчетное количество углеводородной среды. Контроль осуществляют счетчиком или уровнемером. Одновременно одним из насосов 3 подают расчетное количество эмульгатора из дозирочной емкости 6. После набора углеводородной среды и эмульгатора включается один из насосов 4 по схеме: резервуар-смеситель 9 - насос 4 - диспергатор 7 - резервуар-смеситель 9, для равномерного распределения эмульгатора в углеводородной среде. После этого включают другой насос 4 для подачи водной фазы и первоначального диспергирования ее в углеводородной среде, содержащей расчетное количество эмульгаторов. При этом подача насоса 4, перекачивающего водную фазу, должна быть в 2 раза меньше подачи насоса 4, перекачивающего углеводородную

среду. Достигается это неполным открытием задвижки на нагнетательной линии насоса, подающего воду. Две разнородные жидкости перемешиваются в диспергаторе 7 за счет встречного соударения струй этих жидкостей и последующего их течения в турбулентном режиме. Из диспергатора выходит еще не готовая эмульсия, а разнородная смесь из грубой эмульсии, воды и углеводородной среды. Эта смесь сливается в резервуар-смеситель 9. После подачи расчетного количества водной фазы оба насоса 4 переключаются на работу по схеме: резервуар-смеситель 9 - насосы 4 - диспергатор 7 - резервуар-смеситель 9. Один насос из нижней части резервуара подает тяжелую часть эмульсии и воду, а второй - из верхней части резервуара легкую слабоконцентрированную эмульсию и углеводородную среду. По указанной схеме насосы работают до готовности эмульсии, т.е. до получения у эмульсии необходимых параметров: электростабильности, СНС, условной вязкости и т.д. Для сокращения времени приготовления может включаться в работу третий грузовой насос 4 по схеме: резервуар-смеситель 9 - третий насос 4 - внутренний диспергатор 8. Готовая эмульсия перекачивается третьим грузовым насосом 4 в резервуар для готовой продукции или непосредственно в автоцистерны. Прием эмульгатора осуществляется через воронку 1, а CaCl<sub>2</sub> - через воронку 2. Загрузка автоцистерн осуществляется через наливную эстакаду 17.

В 1980-87 гг. в ПО "Татнефть" построено и действует пять таких установок, в том числе, в НГДУ "Сулеевнефть", "Альметьевнефть", "Джалильнефть", "Елховнефть", "Ленингорскнефть". Построены и работают аналогичные установки в ПО "Белоруснефть", "Коминнефть", "Лангепаснефтегаз", "Ноябрьскнефтегаз" и др.

Производительность установок обусловлена объемом резервуара-смесителя, а также подачей рабочих насосов и составляет 100-400 м<sup>3</sup> в смену. Обслуживается установка одним оператором, работа которого сводится к управлению насосами, задвижками, контролю за дозированием компонентов и процессом приготовления, а также к контролю за качеством эмульсии и выдачей ее потребителю.

В Главтюменнефтегазе разработана передвижная малогабаритная установка аналогичная установкам ТатНИПИнефти, но отличающаяся гораздо меньшей производительностью (до 5 м<sup>3</sup>/ч). Схема ее представлена на рис. 45. Она включает емкости: под дегазированную нефть 4, водный раствор хлористого кальция 6, эмульгатор 5, смесительную 7, два центробежных насоса типа 4НК-5Х1 2 с подачей до 45 м<sup>3</sup>/ч. Насосы обязаны с емкостями всасывающими и нагнетательными трубопроводами, на которых установлены соответствующие задвижки, вентили и манометры. Эффективными смесительными устройствами для



Таблица 37

Показатели работ скважины после вскрытия пласта  
обратной эмульсией и глинистым раствором

Номер режима	Параметры режима			Параметры пласта	
	$P_{заб},$ МПа	$Q, \text{ т/сут}$	Депрессия на пласт, МПа	Коэффициент про- дуктивности, $\text{т}/(\text{сут} \cdot \text{МПа})$	Проницаемость $\text{мкм}^2$
После вскрытия пласта на обратной эмульсии					
1	9,8	37	2,5	1,5	0,36
2	9,2	44	3,1	1,4	0,29
3	12,4*	25	1,7	1,5	0,25
Среднее значение				1,47	0,3
После имитации вскрытия на глинистом растворе					
1	11,5*	23	3,4	0,68	0,09
2	13,5*	20	2,3	0,9	0,12
3	11,2	17	4,4	0,39	0,08
4	11	20	4,4	0,45	0,11
Среднее значение				0,61	0,1

\* Рост давления вызван началом нагнетания воды на данном участке.

промысловые исследования по сравнительной оценке влияния на качество вскрытия пласта традиционных глинистых растворов и обратной эмульсии. Исследования проводили на скв. 7335 Восточно-Сулеевской площади. Обратная эмульсия была приготовлена на основе товарной нефти и стабилизирована КО СЖК в сочетании с высокоокисленным битумом. При этом продуктивный пласт вскрывали обратной эмульсией и проводили комплекс гидродинамических исследований, а затем скважину промывали обычным глинистым раствором в течение 90 ч, осваивали и пускали в работу. Результаты этих исследований приведены в табл. 37.

Из данных таблицы видно, что коэффициент продуктивности и проницаемости призабойной зоны пласта при вскрытии его с использованием обратной эмульсии в 2,4 и 3 раза соответственно выше, чем после вскрытия на глинистом растворе.

Аналогичные исследования были выполнены сотрудниками института ВНИИБТ. В этом случае использовалась обратная эмульсия на основе дизельного топлива, стабилизированная сочетанием эмульгатора и СМАД-1, а вместо глинистого раствора для имитации вскрытия - пластовая вода этого же месторождения.

Так, в скв. 9077 Абдрахмановской площади был вскрыт пласт  $D_1$ , и она была введена в эксплуатацию фонтанным способом.

При этом проницаемость призабойной зоны была близка к естественной и составляла  $0,582 \text{ мкм}^2$ . После имитации вскрытия пласта с использованием пластовой воды проницаемость ПЗП снизилась до  $0,252 \text{ мкм}^2$  т.е. ухудшилась в 2,3 раза, а коэффициент продуктивности уменьшился в 2,35 раза.

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

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

отсутствие показателя оценки качества вскрытия пласта в основных показателях оценки деятельности бурового предприятия;

отсутствие комплексного решения по сохранению коллекторских свойств пласта на всех этапах эксплуатации скважины (вскрытие пласта, подземный ремонт, капитальный ремонт, гидродинамические исследования и т.д.);

отсутствие оценки работы предприятия и отдельных цехов по конечному результату - добыче нефти.

До настоящего времени основной показатель оценки работы у буровых бригад - метр проходки, у бригад подземного ремонта скважин - количество ремонтов и т. д. В результате этого - отсутствие общей технологической дисциплины, порождающее курьезные явления. Так, например, в 70-х годах, на месторождениях Татарской АССР, как отмечалось, около 150 скважин были закончены с использованием обратных эмульсий и все они в первый же день эксплуатации (при спуске глубинного насоса) заглушены водой, и, следовательно, приведены в такое состояние, какое они имели бы после заканчивания на глинистом растворе.

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



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

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

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

Исследования, проведенные в ТатНИПИнефти [20], были направлены на изучение возможности снижения капиллярных концевых эффектов путем увеличения насыщенности прискважинной зоны пласта углеводородной фазой и снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Эффект снижения поверхностного натяжения достигается за счет применения углеводородного раствора маслорастворимых ПАВ.

В качестве углеводородной жидкости использовали нефть, битумный дистиллят, а в качестве ПАВ – эмульгаторы обратных эмульсий, в частности, один из наиболее поверхностно-активных эмульгаторов – эмультал (см. табл. 8).

Лабораторные исследования по изучению изменения прони-

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

Методика лабораторных исследований заключалась в следующем:

- определение начальной проницаемости экстрагированного керна по модели нефти ( $k_0$ );
- прокачивание через керна фильтрата бурового раствора до получения установившегося режима;
- определение проницаемости керна по модели нефти после воздействия на него фильтрата бурового раствора;
- прокачивание через керна углеводородного раствора ПАВ;
- определение проницаемости керна по модели нефти после прокачивания раствора ПАВ.

Углеводородный раствор ПАВ прокачивали до получения постоянной проницаемости по модели нефти. В качестве модели нефти использовали смесь керосина и вазелинового масла с вязкостью 3 мПа·с. Углеводородный раствор ПАВ был представлен битумным дистиллятом с содержанием эмультала 2 %. Исследования проводили на кернах диаметром 30 мм и длиной 40–50 мм, высверленных из песчаника горизонта  $D_1$  с проницаемостью 0,3–1,7 мкм<sup>2</sup>. Через образец керна, насыщенный моделью нефти, прокачивали фильтрат бурового раствора, минерализованный хлористым кальцием плотностью 1180 кг/м<sup>3</sup>, в количестве, равном одному-трем объемам порового пространства керна. После прокачивания одного объема фильтрата проницаемость снизилась до 40–20 % от начальной, дальнейшее увеличение объема прокачиваемого фильтрата не приводило к снижению проницаемости. Затем, для восстановления фазовой проницаемости, через керна прокачивали углеводородный раствор ПАВ. Исследования показали, что прокачивание углеводородного раствора ПАВ через керна в количестве, равном трем-пяти объемам порового пространства позволило восстановить проницаемость до 65–100 %. Восстановление фазовой проницаемости керна достигается за счет снижения водонасыщенности образца и капиллярных сил, обуславливающих высокие концевые эффекты. Маслорастворимый ПАВ, входящий в состав углеводородного растворителя, позволяет, за счет снижения поверхностного натяжения на разделе фаз, эмульгировать водную фазу и гидрофобизировать поверхность пор в зоне проникновения фильтрата.

На основании лабораторных исследований и теоретических предпосылок разработана технологическая схема заканчивания скважин, предусматривающая применение углеводородных растворов ПАВ на стадии ввода скважин из бурения в эксплуатацию.

По разработанной технологии бурение интервала продуктив-



ных пластов и перфорацию колонны осуществляют в среде глинистого раствора с водоотдачей не более  $10 \text{ см}^3$  за 30 мин.

Для восстановления фильтрационных свойств, после вторичного вскрытия продуктивного пласта, призабойную зону обрабатывали углеводородным раствором ПАВ. В качестве углеводородного ПАВ в промысловых условиях используют слабоконцентрированную обратную эмульсию (СКОЭ) с повышенным содержанием ПАВ – эмульгатора обратной эмульсии, следующего состава (в %):

Нефтепродукт (нефть, дизельное топливо, битумный дистиллят или их смесь) . . . . .	93-97,5
Эмульгатор . . . . .	4-1,5
Минерализованная вода . . . . .	3-1

В промысловой практике эта обратная эмульсия получила название ТЖУ – технологическая жидкость углеводородная. ТЖУ готовят централизованно на специальных установках и непосредственно на скважине. Эту операцию на скважине выполняют с помощью цементировочного агрегата и автоцистерны путем перемешивания эмульгатора в углеводородной среде. При этом эмульгатор подают в бункер цементировочного агрегата при непрерывной циркуляции углеводородной жидкости по замкнутому кругу: автоцистерна – бункер – насос – автоцистерна. Продолжительность перемешивания не менее двух циклов. В процессе приготовления эмульсии воду, как правило, не вводят, так как используемые в промысловой практике углеводородные компоненты (нефть, битумный дистиллят) имеют в своем составе 3-4 % связанной воды в виде обратной эмульсии.

Затем обрабатывают призабойную зону. Для этого в скважину спускают до упорного кольца насосно-компрессорные трубы, и с помощью цементировочного агрегата заменяют скважинную жидкость на нефть через затрубное пространство при открытой выкидной задвижке до получения чистой нефти на устье скважины. В интервал перфорации закачивают ТЖУ из расчета  $0,5 \text{ м}^3$  на метр перфорированной толщины пласта, но не менее  $5 \text{ м}^3$  на скважину, и продавливают ее в пласт. Давление поддерживают не более 10 МПа. При слабой приемистости пласта осуществляют гидроимпульсное воздействие на 5-10 режимах с выдержкой под давлением на каждом режиме до 5 мин. При этом замеряют время падения давления на всех циклах. Анализ результатов промысловых исследований изменения давления при гидроимпульсном воздействии показал, что, начиная с третьего цикла, наблюдается уменьшение темпа снижения давления. Снижение интенсивности падения давления при гидроимпульсном воздействии на пласт свидетельствует о том, что в результате возвратно-поступательного движения эмульсии из "скважины в пласт" и из "пласта в скважину" в процессе обработки пласта

в прискважинной зоне происходит насыщение обратной эмульсии водной фазой. При этом часть воды, находящейся в прискважинной зоне, в составе обратной эмульсии выходит в скважину, а часть – проталкивается в глубь пласта. Насыщение обратной эмульсии водой вызывает резкое увеличение вязкости сформировавшейся эмульсии в призабойной зоне, в результате чего увеличивается гидравлическое сопротивление пласта. Однако в процессе вызова притока нефти из пласта происходит разбавление дисперсионной среды сформировавшейся эмульсии в призабойной зоне и снижение ее вязкости, что приводит к снижению гидравлического сопротивления при движении нефти и эмульсии к забою скважины. Этим обеспечивается восстановление фазовой проницаемости по нефти пристенной зоны коллектора до значения, близкого к естественному.

Минимальное количество ТЖУ ( $5 \text{ м}^3$ ) принято из условия, что в случае максимального разбавления эмульсии нефтью, в интервале продуктивного пласта будет находиться достаточное количество эмульгатора (0,8-1,5 %), которое обеспечит снижение поверхностного натяжения на разделе фаз, капиллярных сил, удерживающих фильтрат в порах пласта, и гидрофобизацию поверхности фильтрационных каналов.

Эффективность применения разработанной технологии на стадии заканчивания скважин и ввода их в эксплуатацию оценивали на основе фактических данных УБР и НГДУ, а также результатов специальных исследований, выполненных Н.И. Рыловым на скважинах, где проводились промышленные испытания новой технологии. Их выполняли по двум схемам.

По первой схеме исследования проводили на скважинах, выходящих из бурения, законченных по обычной технологии и освоенных компрессорным способом. Работы на скважинах выполняли в следующей последовательности:

гидродинамические исследования скважины методом снятия КВУ после кратковременной эксплуатации ее до достижения установившегося режима работы (15-20 сут);

обработка продуктивного пласта слабоконцентрированной обратной эмульсией путем гидроимпульсного воздействия на призабойную зону;

повторные гидродинамические исследования скважины.

По описанной схеме исследования были проведены на трех скважинах НГДУ "Азнакаевскнефть" – скв. 13700 Карамалинской площади, скв. 27560 и 27508 Северо-Азнакаевской площади. Полученные результаты исследований скважин приведены в табл. 38.

В скв. 13700 перфорирован интервал 1785-1787 м, представленный уплотненным коллектором, нефтенасыщенным в кровле интервала толщиной 0,8 м. В процессе освоения скважины получен слабый приток нефти. Сква. 13 700 введена в периодическую эксплуатацию глубинным насосом НГН-32. Перед



Таблица 38

Показатели работы скважин до и после обработки пласта ТЖУ

Номер скважины	Дебит нефти, т/сут	Пластовое давление, МПа	Депрессия, МПа	$K_{пр, T}$	$\Delta K_{пр, T}$	Продолжительность эффекта, сут
				(сут · МПа)	(сут · МПа)	
13700	$\frac{3,5}{7}$	14,6	$\frac{6,6}{8,3}$	$\frac{0,53}{0,84}$	0,31	210 (продолжается)
27560	$\frac{6,4}{10}$	14,7	$\frac{5,4}{5,7}$	$\frac{1,2}{1,5}$	0,3	180 (продолжается)
27508	$\frac{12,7}{22}$	10,7	$\frac{3,3}{2,8}$	$\frac{3,848}{7,586}$	3,738	150 (продолжается)

Примечание. В числителе - параметры работы скважин до обработки, в знаменателе - после обработки.

проведением обработки пласта дебит скважины составлял 3,5 т/сут, коэффициент продуктивности - 0,53 т/(сут · МПа). После обработки продуктивного пласта ТЖУ скважина была переведена на постоянную эксплуатацию. При этом дебит увеличился в 2 раза, а коэффициент продуктивности - на 58 %.

Скв. 27560 введена в эксплуатацию глубинным насосом НГН-43, толщина перфорированного интервала составляет (1085,5 - 1088,5 м). После обработки пласта ТЖУ дебит увеличился в 1,6 раза, коэффициент продуктивности - на 25 %. Полученные результаты промысловых исследований показывают, что обработка продуктивности пласта ТЖУ путем гидродинамического воздействия на призабойную зону позволяет повысить коэффициент продуктивности на 25-58 %, при этом наибольший эффект достигается при обработке низкопродуктивных скважин.

По второй схеме промысловые исследования проводили путем сравнения старой и новой технологий, выполненных на разных группах скважин, находящихся в сопоставимых горно-геологических условиях. Работы выполняли на скважинах Карамалинской площади, пробуренных на один и тот же пласт в девонских отложениях. Идентичность горно-геологических условий оценивалась пористостью, проницаемостью и эффективной толщиной продуктивного пласта, определяемыми по результатам геофизических исследований скважин, с учетом плотности бурового раствора и способа эксплуатации. Обработка промысловых данных показала, что идентичные горно-геологические условия имеют скв. 19068, 19 069 и 19 070 Карамалинской площади. Сравнительные данные по этим скважинам приведены в табл. 39.

Скв. 19 070 закончена по обычной технологии, вскрытие продуктивных пластов осуществляли на глинистом растворе плотностью 1250 кг/м<sup>3</sup>. После освоения компрессорным способом скважина сдана в НГДУ и введена в эксплуатацию глубинным насосом НГН-32.

Таблица 39

Характеристика продуктивного пласта в скважинах, законченных по обычной технологии и с последующей обработкой обратной эмульсией

Показатели	Номер скважин, законченных		
	по обычной технологии	с обработкой эмульсией	
		19 070	19 068      19 069
Толщина пласта, м	3,8	4,0	2,4
Пористость, %	20,6	18-20,3	20,7
Проницаемость, мкм <sup>2</sup>	0,1598	0,0935-0,0153	0,1667
Нефтенасыщенность, %	79,5	80-77,5	84
Дебит, т/сут	1,3	3	4
Пластовое давление, МПа	13,9	10,2	11,9
Забойное давление, МПа	7	5,9	5,4
Перепад давления, МПа	6,9	4,3	6,3
Удельная продуктивность	$4,958 \cdot 10^{-2}$	$17,44 \cdot 10^{-2}$	$26,455 \cdot 10^{-2}$
$\frac{T}{\text{сут} \cdot \text{м} \cdot \text{МПа}}$			
Увеличение удельной продуктивности, %	100	251	433

Скв. 19 069 и 19 068 закончены по новой технологии, вскрытие продуктивных пластов осуществляли на глинистом растворе плотностью 1260 кг/м<sup>3</sup>. Скважины сданы в НГДУ после обработки пласта ТЖУ и введены в эксплуатацию глубинными насосами НГН-43.

Анализ приведенных результатов показал, что скважины, законченные по обычной технологии, имеют удельную продуктивность в 2,5-4,3 раза меньше по сравнению с удельной продуктивностью скважин, законченных по новой технологии при одинаковых фильтрационно-емкостных характеристиках пласта, определенных с помощью геофизических исследований.

В табл. 40 представлены промысловые данные по скважинам, вскрывшим слабопроницаемые коллекторы с применением различных технологических схем заканчивания; с обработкой слабоконцентрированной обратной эмульсией без вызова притока, с обработкой ТЖУ с предварительным или последующим вызовом притока из пласта компрессорным способом.

В скв. 13712 Карамалинской площади перфорирован интервал 1766,8-1768,4 м, эффективная толщина 1,6 м. Пласт характеризуется, по результатам геофизических исследований, слабой проницаемостью, нефтенасыщенностью - 70% и низкими емкостными свойствами. Получение устойчивых промышленных притоков в пластах с аналогичной характеристикой ставится под сомнение. После обработки пласта эмульсией скважина была введена в эксплуатацию насосным способом, дебит составил 4 т/сут, с низким содержанием воды в продукции скважины (1,5



Таблица 40

Результаты промысловых испытаний освоения скважин различными способами

Способ заканчивания скважин	Номер скважины	Характеристика пласта				Дебит по жидкости, м <sup>3</sup> /сут	Содержание воды, %
		Толщина, м	Пористость, %	Проницаемость, мкм <sup>2</sup>	Нефтенасыщенность, %		
С обработкой эмульсией без применения компрессора	13 712	1,6	17	0,051	70	4	1,5
	19 068	2,2	18	0,0935	80	4	3
	19 068	1,8	20,3	0,153	77,5	-	-
	19 069	2,4	20,7	0,167	84	5	0
С обработкой эмульсией с применением компрессора	19 720	1,4	17,3	0,055	69,5	2,5	2
	19 720	0,8	14,4	0,025	55	-	-
	23 416	2	19,4	0,126	90,3	24	53
Освоение компрессором + обработка эмульсией	23 391	1,4	18,2	0,069	54	4	1

%). К этой же категории относятся скв. 19 068 и 19 069, использованные для сравнения продуктивностей, а также скв. 720 и 23 391.

В скв. 13 720 после обработки пласта ТЖУ был предварительно вызван приток компрессорным способом. Устойчивый приток нефти с низким содержанием воды (2 %) получен после одного цикла снижения уровня.

Скв. 23 391 первоначально осваивалась компрессорным способом, при этом устойчивого притока нефти не было получено. Затем скважина была обработана ТЖУ и введена в эксплуатацию, дебит скважины составил 4 т/сут, содержание воды в продукции 1 %.

Данные промысловых испытаний показывают, что обработка слабопроницаемых ТЖУ обеспечивает создание гидродинамической связи их со скважиной. Поэтому на тех скважинах, где нефтенасыщенность пласта, установленная по данным геофизических исследований не вызывает сомнений в получении притока нефти, применение компрессора заведомо может быть исключено.

Обработка пласта ТЖУ с заменой бурового раствора на нефть, обеспечивает плавное создание депрессии на пласт и целостность цементного кольца, что особенно важно в условиях слабопроницаемых пород. Целостность цементного кольца, как правило, нарушается при перепадах давления, близких к критическому значению (2 МПа). Применение метода азрации в условиях слабого притока из пласта, позволяющего получить

водовоздушную смесь со средней плотностью 300–400 кг/м<sup>3</sup>, может привести к нарушению целостности цементного камня и, вследствие этого, получению притока пластовой воды. Так в скв. 23 416 (табл. 40) перфорирован интервал 1709,6–1711,6 м, расстояние от нижних перфорационных отверстий до ВНК составляет 19 м. После обработки пласта ТЖУ произведен вызов притока с помощью компрессора. Первоначально при создании небольших депрессий (давление компрессора 3,5–4,5 МПа) получен приток нефти из пласта. В последующие три выезда компрессора при создании больших депрессий (давление компрессора 7–8 МПа) получен приток пластовой минерализованной воды. Скважина введена в эксплуатацию насосным способом, дебит по жидкости составляет 24 т/сут, содержание воды – 53 %.

Обработка пласта ТЖУ при гидроимпульсном режиме воздействия обеспечивает устойчивую гидродинамическую связь скважины с пластом, что, в общем, является, одним из главных условий успешного вызова притока пластового флюида. Однако в соответствии с требованиями нормативных документов, обязательное условие на стадии освоения скважин – получение пластового флюида, характерного для данного объекта.

Следует отметить, что при освоении и обработке эксплуатационных скважин продукция пласта, получаемая после очистки скважины от бурового раствора, должна направляться в систему сбора нефти. Однако, из-за отставания работ по обустройству скважин, продукты освоения и отработки ее сбрасывают в земляные амбары, что приводит к дополнительному загрязнению нефтепродуктами территории буровых.

Кроме того, на поздней стадии разработки месторождений скважины бурят с целью уплотнения сеток, бурение ведут в зонах, характеризующихся, как правило, низкими коллекторскими свойствами продуктивных пластов. Вызов притока из таких пластов традиционными методами не эффективен, приводит к большим затратам времени и задалживанию спецтехники. Результаты освоения скважин компрессорным способом, характеризующихся низкими коллекторскими показателями продуктивных пластов, приведены в табл. 41.

Из таблицы видно, что основное время при освоении затрачивается на восстановление уровня в скважине и работу компрессора, которое составляет 40 % от баланса календарного времени освоения скважин. Общее время освоения таких скважин превышает затраты времени на бурение. Поэтому для сокращения строительства скважин, в частности, времени освоения, а также с целью повышения продуктивности скважин, предупреждения загрязнения окружающей среды и исключения потерь нефтепродуктов в производственном объединении "Татнефть" скважины, законченные с использованием новой технологии, на баланс НГДУ передают без вызова притока компрессором. Пос-



Таблица 41

## Результаты освоения скважин компрессорным способом

Номер скважины	Баланс календарного времени освоения, ч		
	восстановление уровня	работа компрессора	всего времени освоения
19 070	226	54	488
13 700	176	64	353
99 23а	132	58	500
23 391	160	48	587
17 158	118	74	754
13 720	136	32	573
20 060	176	64	671
19 034	104	40	322
23 365	110	58	262
Среднее	148,6	54	501

на одну скважину

ле окончания работ по обустройству НГДУ вызывают приток нефти из пласта непосредственно насосом, откачивая ТЖУ в систему сбора нефти.

В случае обнаружения заколонных перетоков в течение 15 сут первоначальной эксплуатации по заявке НГДУ в этих скважинах выполняют изоляционные работы силами УБР с последующим освоением компрессорным способом до получения положительного результата. Эти работы проводят по плану и в сроки, согласованные с НГДУ.

Технология заканчивания скважин в терригенных отложениях с использованием ТЖУ получила признание специалистов и широко внедряется в производство. За 1984-86 гг. на предприятиях ПО "Татнефть" она использована на 764-х объектах. Дополнительная добыча нефти составила более 300 тыс. т, а производительное время освоения скважин сократилось в среднем на 3,5 сут [20].

Несомненный интерес в плане максимального сохранения коллекторских свойств продуктивных пластов имеет и технология их вторичного вскрытия с использованием обратных эмульсий. С 1982 г. эту технологию широко внедряют на месторождениях Западной Сибири.

Сущность ее заключается в том, что обсадную колонну перфорируют в среде обратной эмульсии, которая перед этим подается на забой скважины (в зону продуктивного пласта). Объем обратной эмульсии составляет 3-5 м<sup>3</sup>. При этом необходимо соблюдать условие - плотность эмульсии должна быть выше плотности жидкости, находящейся в стволе скважины.

За 1982-84 гг. выполнено более 2 тыс. скважино-операций

Оценка эффективности данной технологии приведена в работе [22].

Согласно этим данным, при вскрытии 154-х скважин в среде обратных эмульсий, стабилизированных ЭС-2 или сочетанием КО СЖК и ГКЖ-10, получен средний удельный дебит по нефти 2,2 т/(сут·м) за 102,8 сут работы скважин. Перфорация же, проведенная на 160-ти скважинах в среде глинистого раствора, позволила получить эту величину на уровне 1,7 т/(сут·м) за 117,3 сут работы скважин, что на 23 % ниже, чем для обратных эмульсий.

Таким образом, технологические процессы, основанные на использовании обратных эмульсий, на стадии вскрытия продуктивных пластов и освоения скважин, служат важным резервом повышения объемов добычи нефти.

## ОБРАТНАЯ ЭМУЛЬСИЯ - ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЖИДКОСТЬ ДЛЯ ГЛУШЕНИЯ СКВАЖИН

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

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

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

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

1) создание технических средств, обеспечивающих проведение подземных ремонтов без предварительного глушения скважины;

2) разработка составов технологических жидкостей и про-



цессов, не оказывающих отрицательного влияния на коллекторские свойства пласта.

До настоящего времени у нас в стране нет на вооружении надежных технических средств для выполнения подземных ремонтов без глушения скважины. Объясняется это тем, что такие устройства должны обеспечивать многократную надежную герметизацию скважины на время ремонтов при свободном доступе к зоне продуктивного пласта в процессе эксплуатации скважины. Этот доступ необходим для выполнения различных обработок пласта, очистки забоя скважины, спуска глубинных измерительных приборов и геофизических снарядов. Конструкторские разработки и опытные образцы таких устройств создаваемые в нашей стране, предлагают установку их в стволе скважины. Это невыгодно отличает конструкцию таких устройств от зарубежных образцов, которые в основном устанавливают на устье скважины. Вместе с тем даже в США такие устройства внедряют довольно медленно, а объем их применения не превышает 400 в год.

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

Наиболее широкое применение на данном этапе разработки нефтяных месторождений как у нас в стране, так и за рубежом находят ЖГ на водной основе, представляющие собой пластовые и технические воды, растворы минеральных солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Na}_3)_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$  или их смеси между собой), глинистые растворы, полимерные системы.

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

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

К отрицательным факторам систем на водной основе, использующихся в качестве ЖГ скважин, кроме упомянутых, следует добавить высокую поглощающую способность продуктивных пла-

стов по отношению к неструктурированным водным жидкостям. Иногда их расход на глушение одной скважины превышает ее объем в 10 раз и более [9, 12]. Кроме затрат времени и средств на ремонт скважин, это увеличивает вероятность выброса скважинной жидкости на поверхность ввиду снижения протитового давления на пласт.

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

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

Например, данные А.В.Вахитовой с соавторами свидетельствуют о снижении значений  $K_{пр}$  после глушения одних и тех же скважин пластовыми водами на 10-20 %, растворами  $\text{CaCl}_2$  - на 14 % и об их повышении для обратных эмульсий на 16-30 %. При этом гидродинамические исследования свидетельствуют о нарушении проницаемости коллектора ПЗП в первых двух случаях в сторону ее уменьшения на 10-25 %, а для эмульсий - увеличения на 11 - 31 %. В меньшей степени глушение скважин различными системами сказывается на степени обводненности их продукции. Хотя при использовании обратных эмульсий она или не изменяется, или снижается, а при глушении водными растворами - имеет тенденцию к росту.

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

Глушение трех скважин Осинского месторождения ПО "Пермнефть" пресной воды, в сравнении с глушением 18-ти скважин нефтью, свидетельствовало о снижении коэффициента продуктивности в первом случае в 2-5 раз по сравнению с его значением в доремонтный период. При этом в некоторых скважинах  $K_{пр}$  восстанавливался до значений доремонтного периода через 3-6 мес непрерывной эксплуатации скважин. При глушении же скважин нефтью изменений  $K_{пр}$  практически не наблюдалось.

Промысловые исследования, выполненные на 21-й скважине ПО "Татнефть", позволили установить отрицательное влияние водных систем и положительное влияние обратных эмульсий на коллекторские свойства пласта, динамику освоения скважин и выход их на режим в послеремонтный период. На рис. 46 представлена усредненная, характерная для месторождений Татарии, динамика освоения и выхода скважин на режим после ремонтных работ с использованием в качестве ЖГ пластовой минерализованной воды.



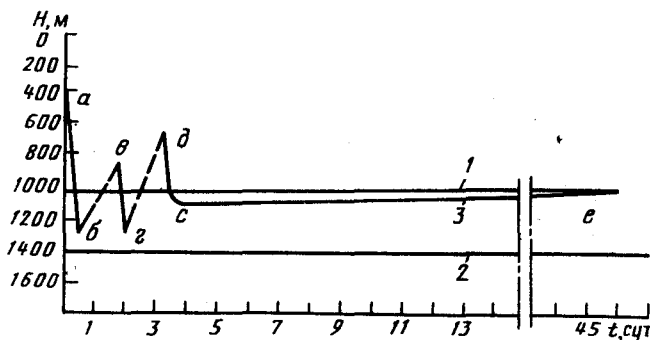


Рис. 46. Изменение уровня жидкости в скважине при ее освоении и выходе на режим после глушения и ремонта с использованием водных систем; 1 - динамический уровень до ремонта скважины; 2 - глубина подвеса насоса; 3 - кривая изменения уровня при освоении и выходе скважины на режим

Участок аб (кривая 3) соответствует откачке ЖГ при пуске скважины в работу после ремонта. В точке б уровень жидкости в скважине достигает критической отметки для работы погружного насоса (результат снижения проницаемости призабойной зоны). Насос останавливается. Участок бв соответствует остановке скважины на приток жидкости из пласта при неработающем насосе. Участок вг - насос работает, идет откачка жидкости до критического уровня, насос снова останавливается. Участок гд - скважина на притоке, насос не работает. Участок де - насос работает, снижение уровня прекращается в точке е, скважина работает с динамическим уровнем, соответствующим участку се, т.е. скважина работает на режиме, при котором динамический уровень жидкости на 100-150 м ниже динамического уровня, который был у скважины до ремонта (прямая 1). При этом дебит жидкости на 10-20 % ниже дебита, который был до ремонтных работ. Участок се свидетельствует о длительности деблокирования пласта после контакта его с водной системой.

Таким образом, время освоения скважин после ремонтных работ составляет 3 сут (участок ас), а выход скважины на режим, предшествующий глушению - 30-45 сут (участок се). Если учесть, что средний дебит скважин, оборудованных ЭЦН, по ПО "Татнефть" на момент проведения данных исследований составлял 33 т/сут, то общий недобор нефти за период освоения и выхода скважины на режим составляет в среднем 200-250 т на одну ремонтную скважино-операцию.

На рис. 47 приведена усредненная динамика освоения и работы скважин в послеремонтный период с использованием в качестве ЖГ обратной эмульсии.

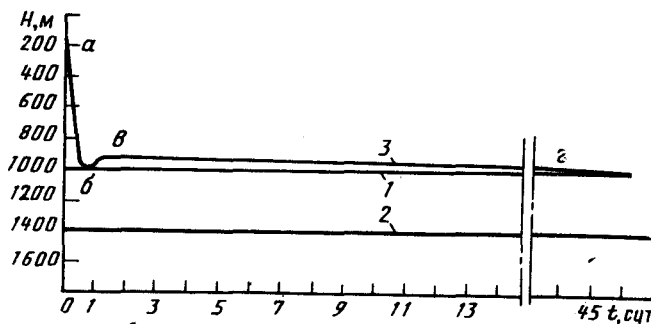


Рис. 47. Изменение уровня жидкости в скважине при ее освоении и выходе на режим после глушения и ремонта с использованием обратной эмульсии 1; 2; 3 - см. рис. 46

Участок аб кривой 3 соответствует откачке жидкости глушения, в данном случае, эмульсии. Снижение уровня, как видно из рисунка, наблюдается только до отметки динамического уровня, при котором скважина работала до ремонта (прямая 1). Затем динамический уровень несколько повышается (участок бв), что соответствует работе пласта с повышенной энергией, накопленной за время простоя скважины в ремонте. Участок вг - последующая работа скважины в послеремонтный период.

Повышение продуктивности скважин и частичное снижение обводненности продукции может быть объяснено еще и протеканием ряда физико-химических процессов в ПЗП: улучшением ее проницаемости за счет локального растворения и диспергирования АСПО, оттеснением в глубь пласта воды эмульсией и, в какой-то мере, гидрофобизацией поверхности фильтрационных каналов эмульгатором из состава эмульсии.

В табл. 42 приведены конкретные данные гидродинамических исследований по глушению 10-ти скважин ПО "Татнефть".

В 1986-87 гг. аналогичные промысловые исследования были выполнены на месторождениях Западной Сибири в НГДУ "Урьевнефть" и "Ласьеганнефть". Было установлено, что среднее время освоения скважин после ремонта, заглушенных водным раствором NaCl, составляет 4-5 сут, а время выхода скважины на режим работы, предшествующий ремонту, составляет 40-60 сут. Недобор нефти, вследствие этого, составляет 400-600 т на один ремонт (без учета времени ремонта). Применение обратных эмульсий при глушении этих же скважин позволило полностью исключить время освоения и выхода скважин на режим, предшествующий глушению.

Помимо изложенного применение обратных эмульсий при глушении скважин позволяет исключить:



Таблица 42

Сравнительные результаты глушения скважин НГДУ "Суровнефть" пластовой водой и обратными эмульсиями, стабилизированными ЭС-2

Номер скважины	Обводненность продукции, %	Динамический уровень после глушения, м		Дебит скважин после глушения, м³/сут			
		обратной эмульсией	водой	обратной эмульсией		водой	
				по жидкости	по нефти	по жидкости	по нефти
11 531	56	731	760	57,5	25,3	55,4	24,4
11 511	93	686	636	138	9,7	133	9,3
1256	56	805	931	34,6	15,2	32	14
1510	33	620	868	132,3	88,64	124,7	83,54
1496	33	700	731	75,8	50,8	74,4	49,8
5233	6/в	611	719	64,5	64,5	56	56
5156	30	692	663	119	83,4	109,2	76,4
5422	27	781	868	57,2	41,8	55,3	40,3
5181	91	812	756	134,5	12,1	97,8	8,8
5333	54	978	880	51,1	23,5	44	20,2

неоправданные расходы задавочных жидкостей в высокопроницаемых поглощающих продуктивных пластах;

повторные ремонты скважин, связанные со сгоранием двигателей ЭЦН при освоении скважин в послеремонтный период ввиду снижения уровня жидкости в скважине ниже допустимых отметок;

газопроявления, в частности, сероводорода, что обеспечивает безопасность ведения ремонтных работ без дополнительного использования нейтрализующих реагентов.

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

На большинстве месторождений продуктивная толща имеет довольно высокую разнородность проницаемости. Иногда разли-

ца в проницаемости пропластков достигает кратных значений. При глушении скважин водой и водными растворами солей в подобных случаях происходит интенсивное поглощение задавочной жидкости высокопроницаемыми пропластками. Одновременно пропластки с меньшей проницаемостью могут продолжать работать. Чтобы заглушить такую скважину, на практике обычно увеличивают плотность ЖГ, предполагая, что произошла ошибка в определении пластового давления. Использование жидкости повышенной плотности приводит к росту забойного давления и более интенсивному поглощению. Увеличивается расход ЖГ, призабойная зона пласта насыщается водой.

То же самое наблюдается при глушении скважин, эксплуатирующих однородные, но высокопроницаемые пласты. Из сказанного вытекает, что вода и водные растворы солей не только отрицательно влияют на коллекторские свойства пласта, но и по технологическим параметрам не отвечают требованиям, предъявляемым к ЖГ скважин. Кроме регулируемой плотности эти жидкости должны иметь и регулируемую вязкость.

Скважинную жидкость на ЖГ заменяют "обратной" промывкой скважины. Закачку ЖГ ведут в межтрубное пространство до появления ее на устье скважины из НКТ. Теоретически объем закачанной ЖГ (до появления ее на устье скважины) равен объему НКТ и объему межтрубного пространства в интервале спуска насоса или НКТ. Практически такое явление наблюдается только в случае отсутствия проницаемости продуктивного пласта. При таком положении заменить скважинную жидкость на ЖГ во всем объеме ствола скважины за один цикл промывки не возможно. Поэтому вопрос надежного глушения скважины решают двумя путями. Глушение проводят жидкостью, плотность которой превышает расчетную. Плотность ЖГ в этом случае такова, что столб жидкости высотой, равной глубине подвески насоса, обеспечивает необходимое противодавление на пласт. Плотность ЖГ при неполной замене скважинной жидкости определяют по формуле

$$\rho_{жг} = \frac{H_{ска} \rho_{жг}}{H'_{ска}}, \quad (26)$$

где  $\rho_{жг}$  — необходимая плотность ЖГ при частичной замене скважинной жидкости, кг/м³;  $H_{ска}$  — глубина скважины, м;  $\rho_{жг}$  — плотность ЖГ при полной замене скважинной жидкости, кг/м³;  $H'_{ска}$  — глубина скважины, на которую спущены НКТ (насос), м.

При втором варианте глушение осуществляют жидкостью нормальной плотности, но в два приема. На первом этапе производится замена скважинной жидкости на глубину подвески насоса. После чего закачку прекращают на время оседания ЖГ на забой скважины. Затем проводят повторную операцию замены скважинной жидкости на глубину подвески НКТ.



Время оседания ЖГ на забой скважины определяют по формуле

$$\tau = \frac{H}{v}, \quad (27)$$

где  $\tau$  - время оседания ЖГ;  $H$  - расстояние от приема насоса до забоя скважины, м;  $v$  - скорость оседания ЖГ, м/с ( $v = 0,1-0,15$  м/с). Приблизительно время оседания ЖГ на расстояние 1000 м составляет 2-2,5 ч.

Если продуктивный пласт обладает приемистостью, то при закачке ЖГ в межтрубное пространство скважинная жидкость вытесняется одновременно в НКТ и в продуктивный пласт. По количеству закачанной жидкости, в момент появления ее на устье скважины, можно определить в какой части ствола скважины произошло замещение скважинной жидкости. Если при появлении ЖГ на устье скважины объем закачанной жидкости окажется равным объему ствола скважины, можно утверждать, что замена скважинной жидкости произошла в полном объеме скважины.

Если же при появлении ЖГ на устье скважины количество закачанной жидкости меньше объема ствола скважины, то закрывают задвижку на НКТ и закачивают в межтрубное пространство недостающий объем ЖГ. При этом давление закачки не должно превышать допустимое для данной эксплуатационной колонны (12 МПа для колонны диаметром 146 мм и 10 МПа для колонны диаметром 160 мм).

Вариант, когда объем, закачанной в межтрубье жидкости равен или превысил объем ствола скважины, а ЖГ на устье не появилась, является самым нежелательным. Это свидетельствует о высокой поглощающей способности продуктивного пласта. На практике в таких случаях проверяют наличие циркуляции через НКТ и продолжают закачку ЖГ до ее появления из НКТ. При очень больших расходах водных растворов солей глушение производят глинистым раствором.

Все рассмотренные варианты "поведения" скважин могут наблюдаться и при использовании обратных эмульсий в качестве ЖГ. Однако наличие у обратных эмульсий регулируемых структурно-реологических параметров и ее дисперсность позволяют исключить негативные явления, возникающие при глушении скважин водой. Если при глушении скважин водой и водными растворами солей контакт ЖГ с продуктивным пластом нежелателен, то при использовании обратных эмульсий технология глушения, наоборот, предусматривает доведение эмульсии в зону пласта. Опыт работы с обратными эмульсиями в качестве ЖГ скважин показал, что успешно можно применять два варианта глушения:

с полной заменой скважинной жидкости на обратную эмульсию;

с заменой скважинной жидкости на обратную эмульсию в интервале "забой скважины - подвеска насоса" и с заменой скважинной жидкости на водные системы в интервале "подвеска насоса - устье скважины".

При полной замене скважинной жидкости на обратную эмульсию технология глушения аналогична технологии с использованием водных систем, и отличается только тем, что не возникает ситуации, обусловленной поглощением ЖГ продуктивным пластом. Поэтому расход эмульсии не превышает объема ствола скважины.

При комбинированной замене скважинной жидкости расход эмульсии в 3-4 раза меньше, чем при полной замене. Технология глушения зависит от приемистости продуктивного пласта. Если пласт принимает, то порцию обратной эмульсии 8-10 м<sup>3</sup> (объем части ствола скважины от насоса до забоя) закачивают в межтрубье, а следом закачивают воду в объеме, необходимом для замены скважинной жидкости в интервале от устья до подвески насоса. Закачку ведут при закрытой задвижке на НКТ. При входе эмульсии в зону продуктивного пласта резко возрастает давление закачки. Открывают задвижку НКТ и закачку продолжают до появления воды на устье скважины. Необходимое условие данной технологии - плотность эмульсии должна быть выше или равна плотности воды. Когда продуктивный пласт "не принимает", технология комбинированного глушения сводится к закачке порции эмульсии в межтрубное пространство, ожиданию оседания ее на забой и закачке воды до появления последней на устье скважины. В этом случае плотность эмульсии должна быть выше плотности поднасосной жидкости. При добыче обводненной продукции поднасосная часть скважины, как правило, заполнена пластовой или закачиваемой водой. Поэтому в условиях месторождений, например Западной Сибири, можно применять эмульсию с плотностью 1120-1700 кг/м<sup>3</sup>, а для месторождений Урало-Поволжья - с плотностью 1220-1300 кг/м<sup>3</sup>.

Показательны в этом плане результаты глушения скважин в ПО "Коминнефть", проведенные в 1983-84 гг. на пермокарбонатной залежи Усинского месторождения [6]. Применявшиеся ранее для этих целей растворы хлористого кальция и глинистый раствор поглощались скважинами в 1-5-кратном объеме, приводили к снижению продуктивности скважин, частному выходу из строя насосных установок и увеличению сроков освоения скважин в послеремонтный период. Кроме того, попадание глинистого раствора в линию сбора и на установки подготовки нефти вызывало нарушение режима их работы.

Пермокарбонатная залежь Усинского месторождения представлена карбонатными коллекторами с характерной неоднородностью, кавернозностью и трещиноватостью с глубиной залегания 1100-1400 м.



Нефть залежи высоковязкая 644–940 МПа·с, с низким газовым фактором 22,4–30,6 м³/т, плотностью 942,2 кг/м³, пластовая температура 21,7–25 °С, пластовое давление 12,2–12,5 МПа. Наличие в составе нефти 18,3 % смол и 11,75 % асфальтенов приводит к их интенсивному отложению в призабойной зоне и на поверхности скважинного оборудования. Эти факторы, а также большие гидравлические сопротивления в НКТ и выкидных трубопроводах приводят к низкому межремонтному периоду скважин (около 75 сут).

Учитывая высокие температуры застывания нефти пермокарбоновой залежи, обратные эмульсии готовят на легкой девонской нефти этого же месторождения. Данная нефть имеет в поверхностных условиях плотность 885 кг/м³, вязкость – 21,2 МПа·с и содержит в своем составе 5,7 % парафинов, 7,2 % смол и 1,9 % асфальтенов. Для глушения скважин использовали обратные эмульсии в основном следующего состава (в обратных долях):

Нефть.....38-39

Раствор хлористого кальция

( $\rho = 1180-1270 \text{ кг/м}^3$ ).....60

Эмульгатор ЭС-2.....1-2

Эмульсии характеризовались плотностью 1060–1110 кг/м³, электростабильностью – 200–400 В, условной вязкостью – 400–600 с и СНС – 76–132 дПа.

Глушение скважин проводили по комбинированной схеме, т.е. ниже насоса и частично в пласт закачивали обратную эмульсию, а выше насоса в НКТ и затрубное пространство – раствор хлористого кальция или пластовую воду с равной или более низкой плотностью.

Средний расход ЖГ на одну скважино-операцию по данной технологии составлял 25 м³, из которых 11 м³ эмульсии и 14 м³ раствора хлористого кальция. Среднее время проведения ремонтных работ по 9-ти оценочным скважинам, заглушенным глинистым раствором, составило 3,88 сут, по 12-ти скважинам, заглушенным обратными эмульсиями, – 1,67 сут.

Приведем примеры глушения по двум скважинам.

Скв. 1084 (НКТ – 60 мм, насос – ЭВНТ 5А–100–1000, глубина спуска насоса – 1100 м, интервал перфорации – 1218–1305 м, искусственный забой – 1570 м, дебит до глушения – 110 м³/сут) 20.05.84 г. была заглушена обратной эмульсией в объеме 18 м³ и с последующей продавкой ее до пласта раствором хлористого кальция в объеме 4 м³ с плотностью 1120 кг/м³ при давлении 1–5 МПа. Затем НКТ были промыты 2 м³ раствора хлористого кальция. После ремонта скважина освоена насосом без долива ЖГ в затрубное пространство. Время освоения составило 2 ч. Дебит после освоения – 120 м³/сут.

Скв. 1083 (НКТ – 80 мм, насос – ЭВНТ 5А–100–1000, глубина

спуска насоса 1000 м, интервал перфорации – 1225,6–1201,4 м, искусственный забой – 1486 м, дебит до глушения – 114 м³/сут) 22.05.84 г. была заглушена обратной эмульсией в объеме 15 м³ с плотностью 1110 кг/м³ путем закачки в затрубное пространство с последующей продавкой ее до пласта 8 м³ пластовой воды с плотностью 1040 кг/м³ при давлении закачки 0–6 МПа. После ремонта скважина освоена насосом без долива ЖГ в затрубное пространство. Время освоения составило 1,5 ч. Дебит после освоения – 125 м³/сут.

С 1986–87 гг. обратные эмульсии испытывают в качестве ЖГ в горно-геологических условиях месторождений Западной Сибири, которые отличаются высокими (до 100 °С) температурами на забое скважины. Испытания проведены и успешно завершены на Локосовском и Поточном месторождениях НГДУ "Урвенефть" и "Ласьеганнефть" ПО "Лангепаснефтегаз". Продуктивная толща этих месторождений представлена полимиктовым коллектором. Пласты характеризуются высокой разнородностью по проницаемости. Основной цементирующий материал пластов – глина. В качестве эмульгатора обратной эмульсии использовали нефтехим-1. Состав обратной эмульсии (в объемных долях): товарная нефть указанных месторождений – 38,5–57,5; нефтехим-1 – 1,5–2,5; водная фаза (водные растворы солей NaCl или CaCl₂) – 60–40.

Промысловые исследования по сравнительной оценке влияния водных систем и обратной эмульсии на коллекторские свойства пласта проводили в одной и той же работающей скважине. Методика испытания включала следующие этапы:

- 1) выполнение комплекса исследований (определение дебита, динамического уровня, обводненности, коэффициента продуктивности);
- 2) глушение водным раствором соли необходимой плотности;
- 3) выдержка скважины в течение времени, необходимого для выполнения подземного ремонта;
- 4) освоение скважины, т.е. пуск насоса в работу с постоянным контролем за изменением динамического уровня;
- 5) после освоения скважины и десятидневной работы комплекс исследований по п.1;
- 6) наблюдение за работой скважины и систематический контроль за изменением дебита, с целью определения времени выхода скважины на режим работы, предшествующий глушению;
- 7) глушение скважины обратной эмульсией с обязательной доставкой ее в зону продуктивного пласта;
- 8) выдержка скважины в течение времени, определенному по п.3;
- 9) пуск, освоение и исследования скважины аналогично п.1.

Приведенные в табл. 43 результаты исследования по двум характерным скважинам показывают несколько неоднозначно



Таблица 43

Результаты испытаний технологии глушения скважин водой и обратной эмульсией в ПО "Лангепаснефтегаз"

Показатели	Скв.320, куст 221, пласт БВ <sub>5</sub> , P <sub>пл</sub> =17 МПа		Скв.331, куст 214, пласт БВ <sub>5</sub> , P <sub>пл</sub> =16,5 МПа	
	глушение водой	глушение эмульсией	глушение водой	глушение эмульсией
Объем ЖГ, м <sup>3</sup>	35	32	37	34
Время пребывания в заглушенном состоянии, ч	72	96	62	71
Время освоения, сут	2	0	61	0
Время выхода на режим, сут	59	0	Не вышла за 90 сут	0
Дебит по жидкости, м <sup>3</sup> /сут	154	130	98	70
Обводненность, %	134	185	16	75
	24	40	53	88
	30	40	53	77
Динамический уровень, м	892	671	938	На приеме насоса
	869	816	периодическая эксплуатация	
Недобор нефти, м <sup>3</sup>	557	Нет	2236	Нет

Примечание. В числителе - значения до глушения, в знаменателе - после глушения.

степень влияния водных систем на коллекторские свойства одного и того же пласта БВ<sub>5</sub>. Если скв. 320 после глушения водой осваивалась двое суток и выходила на режим 59 сут, а недобор нефти составил 557 м<sup>3</sup>, то скв. 331, эксплуатирующая тот же пласт, после глушения водой осваивалась 61 сут, а на режим, предшествующий глушению, так и не вышла. Недобор нефти по ней составил 2236 м<sup>3</sup>. После глушения обратной эмульсией обе скважины пущены в работу без затрат времени на освоение и без ухудшения режима работы. Необходимо отметить и тот факт, что после глушения водой повышается процент обводненности продукции, а после обратной эмульсии - нередко снижается или остается на прежнем уровне. Аналогичные исследования проведены на скважинах: №636 куст 48, №2226 куст 218, №471 куст 218, №209 куст 3, №1525 куст 33, №1923 куст 61, №1550 куст 74.

Таким образом, технология глушения скважин с использованием обратных эмульсий является прогрессивной и высокоэффективной, обеспечивает сохранение коллекторских свойств продуктивных пластов, способствует поддержанию темпов добычи нефти и может применяться во всех нефтедобывающих регионах страны.

Таблица 44

Состав и технологические свойства неутяжеленных обратных эмульсий для глушения скважин

Количество товарной нефти, м <sup>3</sup>	Эмульгатор (количество эмульгатора), м <sup>3</sup>	Водная фаза			Свойства эмульсий				
		Соль	ρ, кг/м <sup>3</sup>	Объем, м <sup>3</sup>	ρ, кг/м <sup>3</sup>	T <sub>500</sub> , с	U, В	θ <sub>1</sub> , дПа	θ <sub>10</sub> , дПа
0,395-0,47	ЭС-2 или нефтехим-1 (0,005-0,03)	CaCl <sub>2</sub>	1091-1360	500-600	950-1160	100-350	100-110	12	32
0,37-0,47	Нефтехим-1 + СМАД-1 (0,01 + 0,02)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1360-1500	500-600	1160-1280	100-300	100-120	3	16
	Нефтехим-1 + СМАД-1 (0,01 + 0,02)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + CaCl <sub>2</sub>	1500-1560	500-600	1280-1320	100-280	100-120	7	15

Примечание. Фильтрация по ВМ-6 составляет 0,5-5 см<sup>3</sup>/30 мин.

Таблица 45

Состав и технологические свойства обратных эмульсий, утяжеленных баритом

Состав 1 м <sup>3</sup> эмульсии			Свойства эмульсии					
Нефть, м <sup>3</sup>	ЭС-2 или нефтехим-1, м <sup>3</sup>	пластовая вода (ρ=1180 кг/м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup>	барит, м <sup>3</sup>	ρ, кг/м <sup>3</sup>	T <sub>500</sub> , с	U, В	θ <sub>1</sub> , дПа	θ <sub>10</sub> , дПа
0,592	0,008	0,35	0,2	1140	110-130	180-250	8-12	10-15
0,59	0,01	0,325	0,3	1200	110-140	280-320	10-14	12-18
0,588	0,012	0,3	0,4	1270	160-180	300-350	14-18	16-20
0,56	0,015	0,3	0,5	1350	300-400	320-380	16-20	18-25
0,532	0,018	0,3	0,6	1430	400-450	350-400	18-25	20-28
0,505	0,02	0,3	0,7	1510	420-450	380-420	20-30	25-35
0,477	0,023	0,3	0,8	1590	420-450	360-400	25-30	28-35
0,45	0,025	0,3	0,9	1660	420-450	350-400	28-32	30-35
0,425	0,025	0,3	1	1740	400-450	350-400	30-34	32-36

Примечание. Фильтрация обратных эмульсий находится в пределах 0-2 см<sup>3</sup>/30 мин.



Результаты экспериментальных исследований и опыт работы позволили сформулировать основные требования к обратным эмульсиям, используемым в качестве ЖГ скважин. Они включают в себя:

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

С учетом этих требований и на основании ранее проведенных лабораторных исследований с использованием промышленно производимых эмульгаторов, товарных нефтей и пластовых или минерализованных вод разработаны составы обратных эмульсий для применения в качестве ЖГ скважин. Эти составы можно использовать как без введения твердого утяжелителя (табл. 44), так и с вводом утяжелителя – барита (табл. 45).

В 1980 г. обратные эмульсии, стабилизированные эмульгатором ЭС-2, приняты ведомственной комиссией Миннефтепрома СССР и рекомендованы для внедрения в отрасли в качестве ЖГ скважин.

Только в ПО "Татнефть" за 1979–87 гг. выполнено более 8500 подземных ремонтов с использованием обратных эмульсий в качестве ЖГ скважин.

#### ОБРАТНАЯ ЭМУЛЬСИЯ – ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЖИДКОСТЬ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПРОДУКТИВНЫХ ПЛАСТОВ

Ухудшение коллекторских свойств призабойной зоны продуктивного пласта и снижение продуктивности скважин происходят не только в результате внешнего, искусственного отрицательного воздействия на пласт различными водными системами. Существуют и естественные факторы, влияющие не менее отрицательно на работу скважин. Результаты научных исследований советских и зарубежных ученых дают основание полагать, что одна из главных причин постоянного снижения дебита скважин в период их эксплуатации – это естественная коагуляция поровых каналов ПЗП адсорбционными слоями,

состоящими из мелкодисперсных частиц асфальтенов, смолистых веществ, кристаллов парафина и других органических соединений нефти. По мнению М.М. Кусакова, П.А. Ребиндера, К.Е. Зинченко, эти слои имеют аномально высокую вязкость и создают дополнительное сопротивление при фильтрации пластовых флюидов к забою скважин вследствие уменьшения эффективного диаметра или закупорки пор.

Большинство исследователей (И.Л. Мархасин, Г.В. Рудаков, Ф.А. Требин и др.) считают, что основными факторами, способствующими образованию АСПО в ПЗП и скважине, служат изменения термо- и гидродинамических условий при движении продукции из пласта к устью скважин, в частности, снижение температуры, давления и разгазирование потока. В последние десятилетия в связи с открытием и вводом в эксплуатацию нескольких месторождений парафинистых и асфальтено-смолистых нефтей в нашей стране, а также ряда месторождений за рубежом проблема борьбы с отложениями органических веществ в ПЗП и на промысловом оборудовании приобрела особенно острый характер.

Современные исследования на моделях пласта и керновых материалах подтверждают негативное влияние АСПО на проницаемость пористых сред. При фильтрации подярных и парафинистых нефтей отмечается интенсивное затухание фильтрации, проницаемость кернов по нефти снижается в 3–10 раз и достигает очень низкого значения.

Практика свидетельствует о значительном снижении продуктивности скважин, связанном с отложением АСПО на поверхности нефтедобывающего подземного оборудования. Простой скважин, например, на месторождениях Удмуртии в ожидании текущего ремонта, обусловленного необходимостью ликвидации органических отложений в скважине, составляют около 20 сут, а потери в дебите нефти – около 600 т в год на одну скважину. Анализ причин текущих ремонтов скважин, оборудованных ШГН, по ПО "Татнефть" показывает, что около 20 % ремонтов производят вследствие запарафинивания подземного оборудования.

Современные исследования в нашей стране и за рубежом ведут в направлениях совершенствования технологии проведения мероприятий по предупреждению и удалению АСПО из скважины и ПЗП и поиску новых, наиболее эффективных средств и методов ОПЗ. В последнее десятилетие проблема борьбы с АСПО в нефтяной промышленности наиболее успешно решается с применением химических методов. В качестве растворителей, диспергаторов, удалителей АСПО из ПЗП и с поверхности подземного оборудования предложены более 50-ти композиций, различающихся составом, эффективностью, технологичностью, стоимостью.

В нефтепромысловой практике применяют не все реагенты,



исследованные в лабораторных условиях и даже прошедшие опытно-промышленные испытания. Широкого практического применения в отрасли не получил ни один из известных составов удалителей АСПО. Причинами этого служат следующие факторы:

многие органические соединения, входящие в состав удалителей, обладают высокой токсичностью, пожаро- и взрывоопасностью;

продукты сложного органического синтеза, обладающие повышенной физико-химической активностью по отношению к АСПО, дефицитны и дороги, выпускаются промышленностью в ограниченных объемах;

применение эффективных хлорпроизводных углеводородов запрещено из-за вредного влияния их на процессы нефтепереработки, в частности, на катализаторы процесса риформинга нефти;

реагенты, содержащие в составе непредельные углеводороды, характеризуются нестабильностью и склонностью при переработке нефти к окислению и полимеризации, что ухудшает качество бензиновых фракций;

составы, содержащие ПАВ, значительно усложняют технологию их приготовления и имеют высокую стоимость;

некоторые, наиболее эффективные составы (препарат МЛ-72, МЛ-80, окисалкилированные продукты и др.) отличаются многокомпонентностью, дефицитностью ингредиентов и высокой стоимостью.

Большинство исследователей считают, что наиболее перспективно получение реагентов и растворителей из крупнотоннажных вторичных продуктов химии, нефтехимии и нефтепереработки. Г.Т. Мустафиным с соавторами изучены растворяющие способности недефицитных продуктов, являющихся отходами или побочными продуктами нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности Татарии и Башкирии. Из широкого числа потенциальных растворителей для ОПЗ рекомендуются побочные продукты УКПН, именуемые К-2, дистиллят, широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) и т.д.

Опыт применения углеводородного растворителя К-2, содержащего в основном керосино-бензиновые фракции углеводородов с числом углеродных атомов  $C_3-C_6$ , в условиях Татарии показал его эффективность при удалении парафина с поверхности подземного оборудования. Однако авторы работы отмечают, что для исключения обрыва колонны штанг разжиженную смоло-парафиновую массу должны своевременно вымывать из НКТ, для чего после закачки реагента в скважину необходимо сразу же пустить ее в работу. Поэтому существенный недостаток не только этого, но и всех углеводородных растворителей – отсутствие способности удерживать диспергированные частицы АСПО в своем объеме. Очевидно, что при статическом

процессе обработки скважины предпочтительнее наличие жидкости, обладающей структурно-реологическими свойствами.

Анализ применения углеводородных растворителей для ОПЗ в условиях месторождений Татарии, Западной Сибири, Урало-Поволжья и других районов показал, что практическая эффективность мероприятий по восстановлению нефтепроницаемости коллекторов все же незначительна и составляет 45–65 %. Объясняется это преимущественным поступлением низковязких растворителей в высокопроницаемую часть продуктивного пласта, в результате чего малопроницаемые интервалы остаются вообще не задействованными или обработанными на малую глубину. Но именно низкопроницаемые прослои наиболее подвержены загрязнению АСПО, в то время как в поровых каналах с большим сечением отложения периодически смываются потоком пластовых флюидов. Некоторое увеличение дебитов, коэффициентов продуктивности и приемистости скважин достигается в этом случае лишь за счет обработки высокопроницаемых пропластков, а получаемый эффект является лишь незначительной долей того ожидаемого потенциального эффекта, который можно получить при обработке растворителем всей толщины продуктивного пласта.

Это вызывает необходимость изыскания эффективных методов химической ОПЗ скважин в условиях послойно-неоднородных продуктивных пластов. Одна из важнейших задач совершенствования таких методов – достижение максимального охвата воздействием реагентами всей перфорированной толщины пласта. Для включения в разработку пропластков с низкой проницаемостью нужно обеспечить равномерность их обработки по толщине рабочей жидкостью.

Анализ результатов научных исследований и практического использования обратных эмульсий позволили установить, что именно такие системы могут выполнять роль технологических жидкостей для ОПЗ пласта в условиях послойной неоднородности. Эмульсии обладают регулируемыми значениями структурно-реологических параметров, плотности и фильтрации. Ранее отмечалось, что фильтрат стабильных обратных эмульсий представлен в основном углеводородной средой. На основании этих предпосылок в ТатНИПИнефти были выполнены исследования по разработке обратных эмульсий, обладающих растворяющей способностью к АСПО, и технологии ОПЗ пласта. Данная технология дает возможность одновременного совмещения операции текущего подземного ремонта скважин с удалением АСПО. В результате этого обеспечивается не только сохранение коллекторских свойств пласта, но и их восстановление.

Как правило, оценивают растворяющую и диспергирующую способности углеводородных растворителей, которые практи-



чески полностью характеризуют его эффективность по отношению к АСПО. Методики испытаний заключаются в растворении навески АСПО в статике или динамике с фиксацией потери массы образца за определенное время или отмыва АСПО после их нанесения на металлическую или стеклянную поверхность [17].

Так, если состав обладает лишь растворяющей способностью, то в статическом состоянии быстро устанавливается равновесие на границе раздела растворитель - АСПО и полное удаление отложений затрудняется. Если же состав обладает и диспергирующей способностью, то происходит более быстрое и полное удаление отложений с загрязненной поверхности с последующим выносом их на дневную поверхность. В этом случае важным свойством удалителя АСПО - наличие удерживающей способности (структурно-реологических свойств), т.е. предотвращения повторного осаждения АСПО в скважине.

Химический состав углеводородных растворителей АСПО также играет немаловажную роль. Известно, что лучшие растворители асфальтенов и смол - это ароматические углеводороды, парафинов - низкомолекулярные парафиновые соединения. Более перспективен подбор растворителя, который совмещает в себе такие углеводороды и промышленно производится.

Анализ отечественных исследований и литературных данных по физико-химическому методу ОПЗ пласта показал, что наиболее перспективными углеводородными растворителями АСПО в условиях Татарии являются побочные продукты УКПН, получаемые в процессе ее стабилизации в ректификационной колонне. Авторами были исследованы растворяющие свойства следующих углеводородных жидкостей: нефть товарная дизельное топливо марки "ДЛ", бензин "калоша", соляра, бензиновая смесь - отход Шугуровского нефтебитумного завода, смесь толуола и ксилола (1:1), ШФЛУ - побочный продукт Тихоновского УКПН, К-2 - побочный продукт Азнакаевского УКПН. Все растворители изучали в смеси с товарной нефтью и в виде раствора с эмульгатором ЭС-2.

Лабораторные исследования по оценке эффективности растворителей и составов по отношению к АСПО проводили в статических условиях по методике, основанной на взвешивании растворяемого материала до и после контакта с растворителем. В качестве растворяемого материала использовали образцы извлеченных из скважин отложений в виде таблеток определенной массы и размеров.

Известно, что АСПО подвержены естественному процессу "старения" и окисления на воздухе, вследствие чего происходят необратимые изменения в их кристалло-аморфной структуре. Это резко влияет на их растворимость в органических жидкостях. Поэтому АСПО отбирали из скважин, вышедших в ремонт, непосредственно перед проведением лабораторных ис-

следований. Кроме того, АСПО различаются по своему компонентному составу, а значит и растворимости в зависимости от того, из какого интервала подвески НКТ они отобраны. Поскольку, согласно Г.Т. Габдуллину с соавторами, наиболее плотные отложения образуются в интервале 400-600 м, образцы АСПО брали из НКТ этого интервала подвески.

В лабораторных условиях исследовали растворяющую, диспергирующую способность и отмывающие свойства каждого состава. Методика исследований заключалась в следующем. Навеску АСПО после взвешивания с точностью до второго знака после запятой помещали в стеклянный герметически закрываемый бюкс, заполненный предварительно растворителем. Затем бюкс с содержимым помещали в термостатирующий сосуд. Объем растворителя варьировали от 20 до 100 см<sup>3</sup> и обычно брали равным 50 см<sup>3</sup> при фиксировании в каждом опыте соотношения "объем растворителя/масса отложений". Началом опыта считалось время погружения таблетки отложений в растворитель. Каждую жидкость исследовали как самостоятельный растворитель за время, равное 6 и 24 ч, при постоянной температуре 20±2 °С. В период опыта осуществляли визуальное наблюдение за процессом растворения и разрушения таблетки. После выдержки в течение заданного времени содержимое бюкса сливали в металлическую сетку с размером ячейки 1,5×1,5 мм. После стекания растворителя и легкого потряхивания сетки оставшуюся часть АСПО помещали с сетки на предварительно взвешенный бумажный фильтр. Последний помещали в сушильный шкаф до достижения постоянной массы  $m_{ост}$  (в г). Диспергированные агломераты АСПО отфильтровывались на бумажном фильтре, после сушки которых определяли массу диспергированных частиц  $m_d$  (в г). Общая потеря массы (в г) составляла

$$m_{оп} = m_d + m_p \quad (28)$$

где  $m_p$  - потеря массы за счет растворения, г.

Потерю массы за счет растворения определяли по формуле

$$m_p = m_0 - m_{ост} - m_d \quad (29)$$

где  $m_0$  - первоначальная масса таблетки, г.

Растворяющую и диспергирующую способности  $P_c$  и  $D_c$  (в %) определяли по формулам:

$$P_c = \frac{m_p}{m_0} \cdot 100, \quad (30)$$

$$D_c = \frac{m_d}{m_0} \cdot 100. \quad (31)$$

Результаты опытов по оценке эффективности углеводородных растворителей и составов представлены в табл. 46.



Таблица 46

Растворяющие и диспергирующие свойства  
исследованных углеводородных составов

Углеводородные составы	Р <sub>с</sub> /Д <sub>с</sub> , %/%	
	за 6 ч	за 24 ч
Нефть товарная	-2,5	4,1/1,5
Дизельное топливо	13,5/2,1	33/5,6
Бензин "калоша"	21,5/3,2	56,5/7
Соляро-бензиновая смесь	21/3,9	52/7,1
Толуол + ксилол (1:1)	59/11,5	92/7
ШФЛУ	43,1/7,3	81/11,3
К-2	43,9/7,5	83,1/12,9
ШФЛУ + нефть (1:1)	24,9/4,3	75,4/9,9
К-2 + нефть (1:1)	23,7/4,5	75/8,9
ШФЛУ + 0,1 % ЭС-2	42,8/15,6	81,8/18,2
К-2 + нефть (1:1) + 0,1 % ЭС-2	25,1/9,7	76,9/15,2

Примечание. Соотношение "масса отложений/объем растворителя"  
1ч/30 см<sup>3</sup>.

Исследования показали, что механизм действия растворителей на АСПО обуславливается двумя параллельными процессами – растворением и диспергированием отдельных компонентов отложений. Наличие двух одновременно протекающих процессов определяет потерю массы таблеток АСПО.

Нефть и дизельное топливо обладают незначительной физико-химической активностью по отношению к АСПО. Поэтому и существующие составы обратных эмульсий на основе нефтей и дизельного топлива не обладают существенными растворяющими свойствами. Из рассмотренных жидкостей наиболее высокими растворяющими свойствами в отношении АСПО обладают ароматические углеводороды. Однако диспергирующий эффект у этих углеводородов относительно низкий. Наиболее предпочтительными растворителями для ввода в состав обратных эмульсий служат побочные продукты УКПН, которые отличаются высокими растворяющими свойствами и повышенной диспергирующей способностью. Физико-химическая активность этих продуктов высокая и в смеси с товарной нефтью. Дозирование эмульгатора ЭС-2 в эти смеси позволяет значительно усилить их диспергирующую способность. Последнее объясняется, очевидно, тем, что малорастворимые ПАВ, как было отмечено ранее, адсорбируются на полярных ассоциатах смол и асфальтенов и оказывают разупрочняющее действие на них – "расклинивающий эффект".

На основании лабораторных исследований побочные продукты УКПН были выбраны в качестве базовых растворителей для раз-

Таблица 47

Физико-химические свойства побочных продуктов Тихоновской  
и Азнакаевской УКПН ПО "Татнефть"

Показатели	Физико-химические свойства	
	К-2	ШФЛУ
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	700-720	710-725
Интервал кипения, °С	48-158	51-162
Упругость паров при 20°С, кПа	382	380
Температура вспышки, °С	5-10	7-12

работки композиций – растворителей АСПО на основе обратных эмульсий.

Согласно данным Г.Т. Габдуллина, К-2 и ШФЛУ близки по своим свойствам (табл. 47), а также составу и содержат следующие углеводороды (в объемных долях): С<sub>3</sub> – 1,34:1,51; С<sub>4</sub> – 8,95:10,02; изомеры С<sub>4</sub> – 8,45:9,1; С<sub>5</sub> – 16,75:17; изомеры С<sub>5</sub> – 13,04:14,11; С<sub>6</sub> + высшие – 51,37:48,26; ароматические – 7,4:8,5

Поскольку эти продукты служат жидкостями с практически одинаковым компонентным составом и свойствами, в том числе и растворяющей способностью, их в дальнейшем будем именовать дистиллятами. Это название применяется в промышленной практике.

Дистиллят имеет стоимость на уровне нефти и имеется практически в каждом НГДУ. Стационарные установки по приготовлению обратных эмульсий, как отмечалось, строят рядом с УКПН, что позволяет до минимума сократить транспортные расходы при поставке товарной нефти, пластовой воды и дистиллята с УКПН на них. Температура вспышки дистиллята снижается на 30-40°С при введении в состав обратной эмульсии. Данный растворитель не оказывает негативных воздействий на свойства нефтей, поскольку, являясь продуктом переработки нефти, содержит идентичные с ней компоненты.

Растворяющую способность эмульсий на нефтедистиллятной основе исследовали на естественных АСПО по ранее описанной методике. Содержание ЭС-2 в эмульсиях составляла 1 %, а продолжительность опытов – 24 ч. Лабораторными исследованиями установлено [11], что растворяющие свойства обратных эмульсий в отношении АСПО зависят от соотношения углеводородной и водной фаз и содержания дистиллята в дисперсной среде (рис. 48). Составы обратных эмульсий (в/м – 70/30) обладают пониженными растворяющими свойствами. Даже при полной замене нефти на дистиллят растворимость АСПО в этих эмульсиях составляет лишь 65%. Обратные эмульсии (в/м – 60/40) обладают удовлетворительными растворяющими свойствами



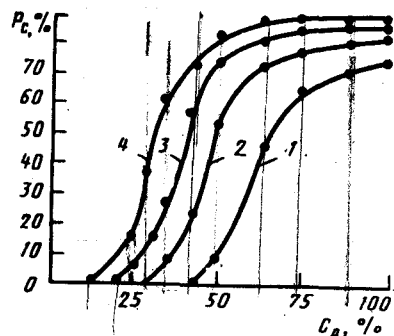


Рис.48. Зависимость растворяющей способности обратной эмульсии от содержания дистиллята в дисперсионной среде при различном соотношении фаз (в/м): 1 - 70/30; 2 - 60/40; 3 - 50/50; 4 - 40/60

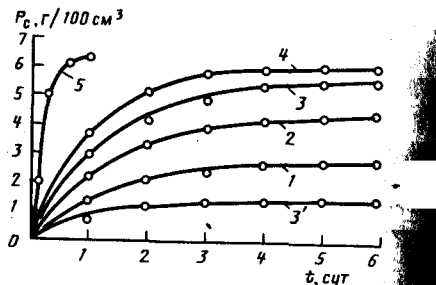


Рис.49. Кинетические кривые растворимости АСПО в обратных эмульсиях (в/м - 50/50) при различном соотношении нефть/дистиллят: 1 - 70/30; 2 - 60/40; 3 - 50/50; 4 - 40/60; 5 - дистиллят, 3 - кривая диспергирования АСПО (нефть/дистиллят - 50/50)

(70-75 %) только при повышенных содержаниях дистиллята в дисперсионной среде (80 - 100 %). Обратные же эмульсии (в/м - 50/50) обладают подобной растворяющей способностью при содержании дистиллята в дисперсионной среде 55-70 %. Наиболее высокими растворяющими свойствами обладают эмульсии с соотношением фаз в/м - 40/60. Так, при  $C_d = 50$  %  $P_c = 71$ %, а при  $C_d = 100$  %  $P_c = 79$  %, т.е. приближается к растворяющей способности чистого дистиллята.

Таким образом, растворяющей способностью на уровне 80-95 % по отношению к такой же способности чистого дистиллята обладают составы обратных эмульсий с граничным содержанием компонентов в следующих соотношениях: в/м - 40/60 и содержании дистиллята в углеводородной среде  $C_d$  - 50-100 %; в/м - 60/40 при  $C_d = 75-100$  %.

Важный показатель растворителей и композиций на их основе - концентрация насыщения, характеризующая максимальное количество АСПО, которое способно растворяться в определенном объеме при данной температуре. На рис. 49 приведены кинетические кривые растворимости  $P_c$  АСПО в обратных эмульсиях в/м - 50/50 при температуре 20-25°С.

Средняя скорость и концентрация насыщения обратных эмульсий АСПО тем выше, чем больше содержание дистиллята в дисперсионной среде. Потеря массы образцов отложений за счет диспергирования остается значительной. Из хода кривых (рис. 49) видно, что обратные эмульсии насыщаются отложениями за

3-4 сут (это примерное время пребывания ЖГ в скважине). За это время 1 м<sup>3</sup> обратной эмульсии, например, состава ПВД/углеводород - 50/50 и нефть/дистиллят - 50/50 может растворить до 50 кг и диспергировать до 15 кг отложений.

Значительно большее время насыщения АСПО обратных эмульсий по сравнению с чистым дистиллятом можно объяснить замедлением скорости диффузионных процессов в зоне контакта растворителя с отложениями ввиду повышенной вязкости обратных эмульсий, которая на два порядка в этом случае выше, чем вязкость дистиллята.

Принципиально новым свойством эмульсий, в отличие от углеводородных растворителей, является наличие высоких структурно-реологических свойств, позволяющее удерживать во взвешенном состоянии значительные количества диспергированных частиц отложений. Нерастворенные агломераты АСПО при перемешивании эмульсий, контактировавших с отложениями 5 сут, остаются равномерно распределенными по объему системы в виде вкраплений черного цвета. Осаждения этих агломератов, даже с размерами частиц 1-2 мм, визуально не наблюдается в течение 5-7 сут.

Повышение температуры обратных эмульсий приводит к возрастанию их растворяющей способности (рис. 50) в 2-2,5 раза. В меньшей степени при этом увеличивается их диспергирующая способность. Это объясняется тем, что повышение температуры способствует увеличению растворимости парафиновых компонентов АСПО и приводит к снижению доли этих частиц в диспергируемых агломератах.

Наряду с растворяющей и диспергирующей свойствами обратных эмульсий была оценена и их отмывающая способность в отношении АСПО. Эффективность действия составов определяли по изменению степени запарафинирования стеклянных и метал-

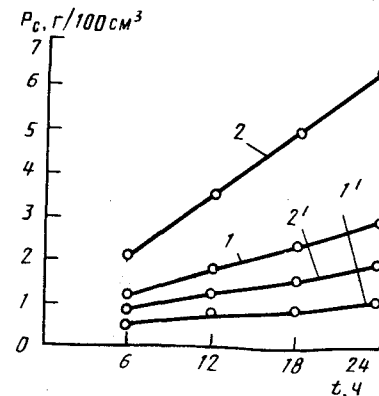


Рис.50. Кинетика растворения (1, 2) и диспергирования (1', 2') АСПО обратной эмульсией (в/м - 50/50, нефть/дистиллят - 50/50): 1; 1' - при 20°С; 2; 2' - при 40°С



**Отмывающие свойства дистиллята и обратных эмульсий  
на нефтедистиллятной основе в отношении АСПО**

Соотношение нефть/дистиллят, объем. доли	Соотношение "масса отложений/объем состава", г/см <sup>3</sup>	Поверхность нанесения отложений	Отмывающие свойства, %
<b>Обратная эмульсия</b>			
60/40	1/40	НКТ	85
50/50	1/40	То же	92
40/60	1/35	"	100
50/50	1/30	Остеклованная НКТ	100
40/60	1/15	То же	100
<b>Дистиллят</b>			
-	1/15	"	91
-	1/40	НКТ	100

**Таблица 49**

**Состав и свойства обратных эмульсий при различном компонентном  
и объемном соотношении фаз**

Состав эмульсий		Свойства эмульсий				
соотноше- ние ВФ/УС	соотноше- ние Н/Д	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$U$ , В	$T_{500}$ , с	$\theta_{1, дПа}$	$\theta_{10, дПа}$
70/30	25/75	1055	80-90	200-250	25-27	27-28
	50/50	1060	90-100	220-270	26-27	28-28
	75/25	1065	100-110	230-300	27-29	30-32
60/40	0/100	1020	90-100	100-110	14-15	16-17
	25/75	1025	100-120	120-130	15-16	17-16
	50/50	1030	110-130	130-140	15-16	17-19
50/50	0/100	950	100-100	35-45	0,5-1	0,7-2
	25/75	980	110-120	55-65	3,0-7	4-8
	50/50	1000	120-130	70-80	14-15	15-16
	75/25	1025	125-145	90-100	14-16	15-18
40/60	25/75	900	100-110	25-30	0-0,2	0-0,2
	50/50	930	115-125	30-35	0,6-0,7	0,7-0,8
	75/25	945	120-130	35-40	0,8-0,9	0,9-1

лических поверхностей при температуре 20°С и различных соотношениях массы отмываемого материала к объему состава. Время контакта отложений с обратными эмульсиями (в/м - 50/50) составляло 1 сут. В качестве контрольных проведены были и

опыты с чистым дистиллятом. Содержание ЭС-2 во всех эмульсиях составляло 1 %. Отмывающие свойства определяли по результатам взвешивания и визуального осмотра отрезков НКТ до и после контакта с исследованными растворителями (табл. 48).

Из приведенных данных видно, что обратные эмульсии на нефтедистиллятной основе имеют отмывающие свойства на уровне чистого углеводородного растворителя. Зная растворяющую и диспергирующую способности, а также отмывающие свойства обратных эмульсий, несложно подсчитать, что за 1 сут 25 м<sup>3</sup> эмульсии (объем ствола скважины) состава в/м - 50/50 и нефть/дистиллят - 50/50 способны потенциально растворить, диспергировать и отмыть до 80-95 % АСПО с поверхности подземного оборудования скважин.

Наилучшей растворяющей способностью обладают эмульсии на чистой дистиллятной основе. Однако их технологические параметры (плотность, вязкость, СНС, электростабильность) находятся на уровне, не обеспечивающем условия глушения скважин. В табл. 49 приведены значения этих параметров при различном соотношении водной фазы и углеводородной среды (ВФ/УС), а также при различном соотношении нефти и дистиллята (Н/Д). Содержание эмульгатора ЭС-2 во всех составах - 1 %.

Введение 40-100 % дистиллята в дисперсионную среду эмульсий приводит к снижению их плотности, электростабильности, СНС и вязкости, что объясняется его низкой собственной плотностью и высокой полярностью. Из табл. 49 следует, что наибольшее влияние дистиллят оказывает на структурно-реологические свойства обратных эмульсий. При полной замене нефти на дистиллят в эмульсиях состава в/м - 50/50 и 40/60 вязкость по ВП-5 достигает очень низких значений 25-40 с, но при этом они обладают повышенными растворяющими свойствами. При соотношении же в/м - 70/30 их вязкость возрастает до 200-300 с, но электростабильность снижается до предельно допустимых значений - 80-90 В. Эти составы имеют и пониженные растворяющие свойства в отношении АСПО.

Сопоставление растворяющей способности и технологических параметров эмульсий позволило определить пределы наиболее оптимальных соотношений водной фазы и углеводородной среды, а также содержание дистиллята в товарной нефти девонских отложений.

Так, содержание дистиллята в нефти для эмульсий с соотношением фаз в/м, равным 60/40, 50/50 и 40/60, составляет соответственно 70-80, 50-60 и 40-50 %.

Если для очистки подземного оборудования от АСПО достаточно, чтобы эмульсия обладала только растворяющей способ-



ностью, то для равномерной ОПЗ пласта необходимо наличие у эмульсий сравнительно высоких значений фильтрации по углеводородной среде. Как указывалось во второй главе, показатель фильтрации обратной эмульсии зависит от эмульгирующей и стабилизирующей способности ПАВ, вязкости дисперсионной среды, степени дисперсности внутренней фазы и соотношения фаз эмульсий. При разработке составов обратных эмульсий, содержащих углеводородный растворитель, были проведены исследования по влиянию концентрации эмульгатора, соотношения фаз в/м и компонентов нефть/дистиллят на фильтрацию эмульсий. Исследования проводили на приборе ВМ-6 при нормальных условиях. Состав фильтрата изучали на поляризационном микроскопе МП-3. Было установлено, что в фильтратах обратных эмульсий на нефтедистиллятной основе отсутствует свободная вода, но имеется некоторое количество диспергированной воды с размерами глобул 0,5–1,5 мкм. Количественное соотношение углеводородной среды и микроэмульсии в фильтрате устанавливалось с помощью прибора Дина-Старка.

На рис. 51 представлены кривые изменения фильтрации и содержания углеводорода в фильтрате от содержания дистиллята в обратной эмульсии с соотношением фаз 50/50 и концентрацией ЭС-2, равной 1 %. Исследования показали, что обратные эмульсии, содержащие 50–60 % дистиллята в дисперсионной среде, имеют фильтрацию 14–16 см<sup>3</sup> за 30 мин. Фильтрат при этом представлен на 90–92 % углеводородной средой, на 8–10 % микроэмульсией.

На рис. 52 приведена зависимость фильтрации обратной эмульсии с соотношением нефть/дистиллят – 50/50 и в/м – 50/50 от содержания ЭС-2.

С увеличением содержания ЭС-2 от 0,5 до 3% фильтрация

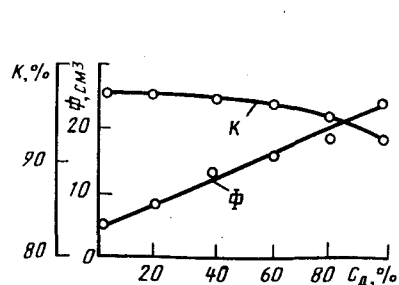


Рис. 51. Зависимость фильтрации обратных эмульсий Ф и содержания углеводородов в фильтрате К от содержания дистиллята в дисперсионной среде с<sub>д</sub>

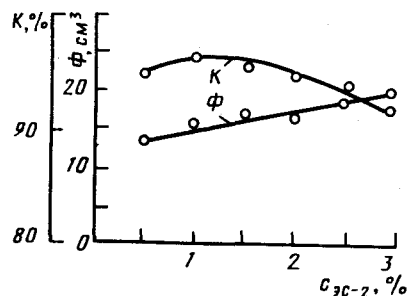


Рис. 52. Зависимость фильтрации обратных эмульсий и содержания углеводородов в фильтрате от содержания ЭС-2

возрастает незначительно – с 15 до 18 см<sup>3</sup>. Заметное влияние оказывает содержание ЭС-2 на состав фильтрата. На графике прослеживается оптимальная область содержания ЭС-2 – 0,5–1,5 %, где содержание углеводорода в фильтрате максимально – 94–97 %. Дальнейшее увеличение содержания ЭС-2 в эмульсии приводит к повышению содержания микроэмульсии.

Таким образом, исследование фильтрационных свойств обратных эмульсий, содержащих дистиллят, показало, что лучшими свойствами как в количественном, так и в качественном отношении обладают составы обратных эмульсий с содержанием ЭС-2 от 0,5 до 1,5 %, объемным водосодержанием от 40 до 60 % и соотношением нефть/дистиллят от 40/60 до 60/40.

В результате проведенных исследований были разработаны составы обратных эмульсий, не содержащие твердый утяжелитель (табл. 50) и утяжеленные баритом (табл. 51). Приведенная гамма составов обратных эмульсий, обеспечивающая глушение скважин в различных горно-геологических условиях и обладающая высокой растворяющей способностью к АСПО, позволила создать комплексную технологию, включающую: глушение скважины, подземный (текущий) ремонт, ОПЗ пласта, а также очистку обсадной колонны и подземного оборудования от органических отложений. Если раньше все эти технологические операции выполняли отдельно, то при комплексной технологии они проводятся одновременно в процессе подземного ремонта.

Продолжительность ремонта увеличивается незначительно или остается на прежнем уровне.

За основу разрабатываемой технологии была выбрана последовательность проведения операций глушения скважин. Исходя из существующих схем глушения нефтяных скважин, проанализированы следующие варианты доставки ЖГ (обрабатывающего состава) до ПЗП.

**Первый вариант.** Продуктивный пласт обладает достаточной приемистостью (пласт "принимает"). Скважинную жидкость заменяют обратной эмульсией на глубину подвески НКТ. Скважинная жидкость, как отмечалось, вытесняется по НКТ на поверхность и одновременно поглощается продуктивным пластом. При этом может произойти полная замена скважинной жидкости или незначительная часть поднасосной жидкости останется в скважине, которая затем продавливается в пласт при закрытой задвижке на НКТ. При таком варианте ОПЗ пласта не увеличивается продолжительность ремонта, обеспечивается очистка обсадной колонны, НКТ и насосного оборудования от АСПО, сохраняются коллекторские свойства пласта. Недостатки его заключаются в том, что количество фильтрата, поступающего в ПЗП, ограничено и составляет ту величину, которая может отфильтроваться из объема эмульсии в интервале продуктивного пласта, а также в недостаточной очистке забоя скважины от загрязнений.



Таблица 50

Состав и свойства обратных эмульсий на нефтестильной основе

Состав 1 м <sup>3</sup> обратной эмульсии					Свойства обратной эмульсии				
Углеводородная среда		Водная фаза			$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{500}$ , с	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	$U$ , В	$\theta_{10}$ , дПа
нефть ( $\rho = 870$ кг/м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup>	дистил- лят ( $\rho =$ $=750$ кг/ м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup>	эмульга- тор ( $\rho =$ $=960$ кг/ м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup>	пласто- вая вода ( $\rho = 1180$ кг/м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup>	раствор CaCl <sub>2</sub> ( $\rho =$ $=1350$ кг/м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup>					

Эмульгатор ЭС-2

0,12	0,265	0,015	0,6	-	1030	100-120	8-10	140-160	14-18	16-21
0,225	0,265	0,01	0,5	-	1015	70-90	14-15	110-130	12-16	14-18
0,33	0,265	0,005	0,4	-	970	40-50	16-18	100-110	4-6	5-8
0,12	0,27	0,01	-	0,6	1140	90-100	9-12	130-150	18-26	24-32
0,225	0,268	0,007	-	0,5	1100	65-80	14-15	120-130	10-14	12-15
0,33	0,265	0,005	-	0,4	1051	50-60	17-18	100-110	3-5	5-7

Эмульгатор нефтехим-1 + СМАД-1

0,12	0,24	0,01+0,03	-	-	1260	55-65	10-12	210-230	0-2	1-3
0,23	0,23	0,01+0,03	-	-	1150	60-65	15-16	180-190	0-2	2-3

Примечание. Содержание углеводорода в фильтрате составляет 90-98 %.

Таблица 51

Состав и свойства обратных эмульсий на нефтестильной основе, содержащих твердый утяжелитель

Состав 1 м <sup>3</sup> обратной эмульсии					Свойства обратной эмульсии					
нефть ( $\rho = 870$ кг/м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup>	дистиллят ( $\rho = 750$ кг/м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup>	ЭС-2 ( $\rho = 960$ кг/м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup>	пластовая вода ( $\rho = 1180$ кг/м <sup>3</sup> ), м <sup>3</sup>	барит, т	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{500}$ , с	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	$U$ , В	$\theta_1$ , дПа	$\theta_{10}$ , дПа
0,22	0,22	0,01	0,55	0,1	1110	70-95	12-14	120-140	12-15	14-18
0,224	0,224	0,012	0,54	0,2	1156	110-120	11-13	120-140	14-16	15-18
0,228	0,228	0,014	0,53	0,3	1212	130-140	10-12	130-150	15-19	16-20
0,232	0,232	0,016	0,52	0,4	1276	150-160	9-11	150-160	17-21	20-24
0,236	0,236	0,018	0,51	0,5	1336	160-180	8-10	170-190	18-22	22-26
0,24	0,24	0,02	0,5	0,6	1391	170-190	7-9	180-200	20-24	24-30
0,25	0,25	0,02	0,4	0,7	1450	180-200	7-9	190-200	22-24	24-34

Примечание. Содержание углеводорода в фильтрате составляет 94-99 %.



**Второй вариант.** Продуктивный пласт "не принимает" Пластовое давление меньше гидростатического. Скважина оборудована ШГН. Осуществляют подъем штанг и плунжера (насоса), а НКТ допускают до забоя скважины; скважинную жидкость заменяют на обратную эмульсию (предпочтительно в 1,5-кратном объеме); проводят последующие операции подземного ремонта. Преимущества варианта основаны на лучшей очистке подземного оборудования и ПЗП, а недостатки - связаны с увеличением на 2-3 ч продолжительности подземного ремонта и с доставкой или наличием на скважине резервного количества НКТ.

**Третий вариант.** Продуктивный пласт "не принимает" Пластовое давление выше гидростатического или скважина оборудована УЭЦН. Обратную эмульсию закачивают порциями в объеме, равном объему ствола скважины в интервале от забоя до подвески насоса. Плотность обратной эмульсии должна быть выше плотности поднасосной жидкости. Делают перерыв в закачке на время осаждения обратной эмульсии на забой, продолжают закачку эмульсии для замены скважинной жидкости в интервале подвески НКТ, выполняют необходимый подземный ремонт. Преимущества и недостатки практически те же, что и при первом варианте. Дополнительно к недостаткам следует отнести глушение скважины в два приема.

Промысловые испытания технологии ОПЗ пласта в процессе глушения и подземного ремонта проводили на месторождениях Татарии и Удмуртии. Испытаниям были подвергнуты 11 скважин, пробуренных на терригенные отложения, и 6 скважин, пробуренных на карбонатные отложения. Из 17 скважин две эксплуатировали установками ЭЦН, остальные ШГН. Дебит скважин имел значения от 1 до 48 т/сут. Обводненность продукции - от безводной (скв. 12127 и 2095) до 58 % (скв. 2381 и 8950). Методика испытаний включала следующие этапы.

1. Комплекс промысловых гидродинамических исследований с целью уточнения показателей режима работы скважин и характеристики продуктивного пласта (проводили за 15-20 дней до начала испытаний).

2. Глушение скважины обратной эмульсией на нефтедистиллятной основе по одному из описанных вариантов.

3. Выдержка скважины в заглушенном состоянии в течение времени, равного продолжительности подземного ремонта (40-50 ч).

4. Пуск скважины в работу с постоянным контролем за изменением динамического уровня.

5. Промысловые гидродинамические исследования по п.1 выполняли после 20-30 сут работы скважины.

Результаты промысловых испытаний технологии ОПЗ пласта в процессе глушения и подземного ремонта приведены в табл. 52,

Таблица 52

Результаты промысловых испытаний технологии ОПЗ пласта в процессе глушения и подземного ремонта скважин

Номер скважины	Коэффициент продуктивности, т/(сут · МПа)	Дебит нефти, м³/сут	Коэффициент проницаемости ПЗП, мкм²	Способ доставки эмульсии на забой
Альметьевскнефть				
2381	$\frac{0,6}{0,9}$	$\frac{2,1}{3,2}$	$\frac{0,208}{0,482}$	Допуск НКТ
14997	$\frac{1,1}{2,4}$	$\frac{4,85}{5,82}$	$\frac{0,032}{0,067}$	То же
Елховнефть				
601	$\frac{0,6}{0,8}$	$\frac{4,32}{5,22}$	$\frac{0,008}{0,015}$	Оседание эмульсии
2006	$\frac{0,7}{1}$	$\frac{5,0}{6,0}$	$\frac{0,011}{0,033}$	То же
109	$\frac{0,4}{0,8}$	$\frac{2,87}{5,74}$	$\frac{0,022}{0,058}$	Допуск НКТ
2095	$\frac{0,8}{1,1}$	$\frac{4,9}{6,7}$	$\frac{0,009}{0,051}$	То же
5515	$\frac{0,35}{0,77}$	$\frac{1,7}{2,16}$	$\frac{0,003}{0,024}$	"
Актюбанефть				
6240	$\frac{10}{13}$	$\frac{42,3}{52,2}$	$\frac{0,208}{0,482}$	Продавка поднасосной жидкости
Джалильнефть				
11931	$\frac{2,05}{2,6}$	$\frac{13,5}{16,8}$	$\frac{0,034}{0,056}$	То же
12127	$\frac{0,07}{0,14}$	$\frac{1,5}{2,7}$	$\frac{0,005}{0,024}$	Допуск НКТ
7950	$\frac{0,12}{0,57}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{0,011}{0,052}$	То же

Примечание. В числителе - значения до испытаний, в знаменателе - после испытаний.

Дебит по нефти увеличился с 20 % (скв. 14997) до 100 % скв. (109), т.е. в среднем по одиннадцати скважинам на 42 %. Коэффициент продуктивности в среднем возрос на 50 % (исключены экстремальные результаты - скв. 2381, 5515 и 12127). Коэффициент проницаемости ПЗП возрос во всех скважинах (в среднем более, чем в 2 раза). Продолжительность эффекта составила 75-210 сут. Промысловыми исследованиями установлено также, что в процессе глушения и ремонта скважин с



использованием данной технологии происходит очистка от АСПО

Рассмотрим пример промышленных предприятий и исследо-

ваний эффективности технологии глушения скважин с одно-

временной очисткой ПЗП и подземаемого оборудования от АСПО на

сква. 6240 НГДУ "Актюбнефть".

Сква. 6240 Восточно-Ленинградской площади имеет искус-

ственное забой 1823 м, интервал перфорации - 1777-1740 м,

ЭЦН-80, глубина установки насоса - 1350 м, коллектор - пес-

чанники, дебит до обработки - 47 м<sup>3</sup>/сут, обводненность про-

дукции - 10 %, динамический уровень - 994 м при  $p_{глуб}$  = 2,2

МПа, статический уровень - 605 м при  $p_{глуб}$  = 3,9 МПа, коэф-

фициент продуктивности - 10 т/(сут·МПа). Глушение скважины

выполнено по первому варианту. Оборудование закачивали из

НКТ на устье скважины, объем закачанной эмульсии составил

20 м<sup>3</sup>. Более 3 м<sup>3</sup> поднасосной жидкости поглотилось пластом.

После закрытия задвижки на НКТ закачали еще 4 м<sup>3</sup> эмульсии.

Состав эмульсии: эмульгатор ЭС-2 - 0,6 %, дистиллят - 25 %, нефть товарная - 24,4 %, пластовая девчатая вода - 50 %.

Свойства эмульсии:  $\rho$  = 980 кг/м<sup>3</sup>;  $T_{500}$  = 55 °C,  $\eta$  = 100 В.

Обратную эмульсию выдерживали в скважине 46 ч, после этого

ее запустили в работу без освоения. Через 15 сут эксплуатации

таблиц параметров режима работы скважины составили: пластовое

давление - 14,5 МПа, динамический уровень - 1100 м при

давлении  $p_{глуб}$  = 3 МПа, статический уровень - 530 м при

давлении  $p_{глуб}$  = 3,05 МПа, дебит жидкости - 58 м<sup>3</sup>/сут при

обводненности продукции 10 %, коэффициент продуктивности -

13 т/(сут·МПа).

Из табл. 53 видно, что в результате обработки ПЗП обра-

ными эмульсиями продуктивность скважин возросла в среднем на

20-30 %, кроме скв. 2556. Вместе с тем, эффективность и ус-

пешность технологической операции в условиях месторождения

Удмуртии оказались ниже по сравнению с ОПЗ терпигенных кол-

лекторов Татарии. Объясняется это, по нашему мнению, чрез-

вычайно высокой проницаемостью карбонатных коллекторов,

высокопроницаемых, даже по отношению к эмульсионным

системам.

Испытания разработанной технологии ОПЗ пласта в процессе

подземаемого ремонта показали возможность глушения аналогичных

скважин с полной заменой скважинной жидкости на обраба-

тываемых эмульсий. Для повышения же эффективности операции по обра-

ботке ПЗП с высокой приемистостью были рекомендованы соста-

вы обрабатываемых эмульсий с повышенными вязкостными свойствами

в/м - 55/45, нефть/дистиллят - 50/50, ЭС-2 - 1 %.

Как свидетельствуют результаты промышленных испытаний

Таблица 53

Результаты промышленных испытаний технологии ОПЗ пласта в процессе глушения скважин в ПО "Удмуртнефть"

Показатели	Мишкинское месторождение			Красногорское месторождение			Киевское месторождение		
	сква. 741	сква. 1751	сква. 750	сква. 2601	сква. 2556	сква. 361			
Тип насоса	НГН-2-43	НГН-2-56	НГН-2-43	НГН-2-56	НГН-2-43	НГН-2-43			
Интервал перфорации, м	1189,8-1193,8 1198,8-1204,8 1208-1210	1173-1183 1184-1189 1192-1195	1200,8-1202,4 1206-1211 1213,6-1216,4	1201-1205 1208-1212	1191-1194	1183-1185 1187 - 1190			
Дебит по жидкости, м <sup>3</sup> /сут	9/11	10/12	3/5	14,4/18,1	11/11	10/11			
Обводненность, %	10/5	8/8	4/0	30/30	-	20/20			
Коэффициент проницаемости-0,013/0,019	0,009/0,013	0,005/0,007	0,010/0,02	-	-	0,021/0,024			
мощи ПЗП, мк <sup>2</sup>									
Коэффициент гидропро-1,16/1,81	0,733/0,965	0,19/0,263	0,5/1,1	-	-	1/1,17			
водности ПЗП, 10-11 м <sup>3</sup> /((Па·с)									
Коэффициент продуктивности, т/(сут·МПа)	0,72/1,12	0,46/0,6	0,11/0,16	0,4/0,8	0,5/0,5	0,62/0,77			

Примечание. В числителе значения до испытаний технологий, в знаменателе - после.



после контакта с обратной эмульсией базового состава подземное оборудование (НКТ, штанги) также полностью отмывается от АСПО.

Физико-химическая сущность явлений, происходящих в ПЗП при контакте с фильтратом разработанных обратных эмульсий, состоит в следующем:

очистка призабойной зоны в результате растворения и диспергирования АСПО при дальнейшем их удалении в процессе откачки пластовых флюидов;

отмыв и частичное эмульгирование воды со стенок поровых каналов фильтратом, представленным углеводородным раствором ПАВ;

гидрофобизация стенок пор за счет избирательной адсорбции ПАВ - эмульгаторов на породе коллектора;

фильтрация и обработка углеводородным раствором ПАВ всей перфорированной толщины продуктивного пласта.

На основании промысловых данных разработаны рекомендации по определению фонда скважин, на которых можно применять данную технологию, с целью получения максимального эффекта.

1. При подземном ремонте на скважинах со всеми способами добычи нефти, эксплуатирующими терригенные и карбонатные коллекторы, преимущественно малодебитных, характеризующихся значительной парафинизацией оборудования и загрязнением ПЗП АСПО.

2. Технология обеспечивает высокую эффективность обработки как однородных, так и разнородных по проницаемости продуктивных пластов. Предпочтительнее ее использование в скважинах, где продуктивный пласт имеет послойную неоднородность.

3. Наиболее низкий эффект может быть получен на скважинах с обводненностью продукции выше 90 %. Однако в этих скважинах, как правило, не наблюдается и заметного отложения АСПО.

4. Обратную эмульсию, утяжеленную твердыми наполнителями, необходимо откачивать после ОПЗ в автоцистерны и использовать после регенерации повторно во избежание попадания ее в систему сбора и транспорта нефти.

В 1983-87 гг. только в ПО "Татнефть" по этой технологии проведено более 4000 скважино-операций. Совмещение двух технологических процессов в один обеспечивает сокращение трудовых и производственных затрат практически в два раза, а экономический эффект составляет около 1,5 тыс. руб. на скважино-операцию по сравнению с технологией глушения скважин обратными эмульсиями на нефтяной основе.

## НАПРАВЛЕННЫЕ КИСЛОТНЫЕ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНЫХ ЗОН ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИН

В общем балансе разведанных и разрабатываемых месторождений нефти значительное место занимают залежи, сложенные карбонатными коллекторами. Такие коллекторы характеризуются резкой неоднородностью проницаемости по толщине и глубине, что часто является главной причиной низкой продуктивности скважин на поздней стадии разработки месторождений.

Повышение их производительности достигается, как правило, химическим воздействием на пласт, например, растворами различных кислот, в основном, соляной. В общем объеме проводимых в отрасли ОПЗ соляно-кислотные обработки (СКО) составляют 2/3.

На большом количестве промыслового материала показано, что успешность проводимых в отрасли СКО, особенно повторных, очень низка и составляет 40-50 %.

Это обусловлено тем, что значительные депрессии на первом этапе разработки таких залежей приводят к тому, что год-два гидродинамическая связь пласта с призабойной зоной осуществляется, в основном, через трещины, откуда и поступает подавляющая часть пластового флюида. Это способствует получению значительных дебитов и, одновременно, резкому падению пластового давления и преждевременному обводнению скважин, что снижает эффективность повторных СКО.

Кроме того, кислота при обработках ПЗП, так же как и другие низковязкие жидкости, фильтруется в отдельные узкие интервалы пласта с лучшими коллекторскими свойствами, не обрабатывая и не подключая к работе низкопроницаемые нефтенасыщенные толщины.

Например, по данным И.В. Кривоносова с соавторами, средняя продолжительность технологического эффекта после проведения первой СКО на месторождениях Белоруссии составляла в 70-х годах 165 сут., а повторной - 70 сут. По данным И.П. Попова и Б.А. Червака [16], при обработке скв. 16 месторождения Бештентяк после первой СКО было получено 1800 т дополнительной нефти, после второй - 25 т, а третья была неэффективной.

Одна из причин низкой эффективности СКО - высокая скорость реагирования кислоты с карбонатными породами в начальный момент закачки, потеря ее активности при движении по пласту и незначительная глубина обработки.

Повышение эффективности СКО обеспечивается использованием газокислотных, спиртокислотных и пенокислотных смесей, а также добавками различных поверхностно-активных веществ - замедлителей нейтрализации кислоты с породой пласта.



Таблица 54

Характеристика модели пласта и его элементов

Шифр модели и ее элементов	Пористость, %			Проницаемость, мкм <sup>2</sup>	Общий объем пустот, см <sup>3</sup>	Размеры, см		
	общая	блоков	каверн-трещин			длина	ширина	толщина
Модель ТК-14	4,06	0,45	3,61	6,2	82	47	19,5	2,2
Элемент ТК-3	3,34	0,42	2,92	12,7	32	47	9,5	2,2
Элемент ТК-10	4,9	0,5	4,4	1,1	50	47	10	2,2

лось 12:1, что позволило моделировать процесс вытеснения из трещиноватого пласта с высокой степенью неоднородности (табл. 54).

В качестве модели нефти с вязкостью 2 мПа·с использовали смесь керосина и дегазированной нефти Лебяковского месторождения (ПО "Укрнефть"). Начальная связанная водонасыщенность составляла 11 %.

Опыты проводили в следующей последовательности.

1. Вытеснение нефти водой из модели ТК-14. При этом вытеснение происходило в основном из высокопроницаемого элемента ТК-3. Коэффициент нефтеотдачи при 100%-м обводнении составил 0,25.

2. Нагнетание через выходную камеру 10%-го раствора HCl до прорыва ее к входной камере.

3. Промывка модели после полного окончания реакции кислоты с карбонатной породой и прекращения выделения CO<sub>2</sub>, определение проницаемостей элементов; повторное насыщение ее нефтью и вытеснение нефти водой. Отношение проницаемостей элементов ТК-3 и ТК-10 возросло до 13 за счет увеличения проницаемости элемента ТК-3.

4. Нагнетание через выходную камеру обратной эмульсии ( $\eta_d \sim 800$  мПа·с) до прорыва ее к входной камере. Состав эмульсии (в объемных долях): лебяковская нефть – 47, пластовая вода ( $\rho = 1140$  кг/м<sup>3</sup>) – 50, ЭС-2 – 3.

5. Нагнетание через выходную камеру 10%-го раствора HCl до прорыва ее к входной камере и выдержка во времени до окончания реакции кислоты с породой.

6. Промывка модели, определение проницаемости элементов, повторное насыщение нефтью и вытеснение водой. Коэффициент вытеснения увеличился на 0,2 за счет подключения в процессе вытеснения малопроницаемого элемента ТК-10.

После обработки с использованием эмульсии проницаемость

элемента ТК-10 возросла до 3,6 мкм<sup>2</sup>, а отношение проницаемости снизилось до 3,9.

Таким образом, последовательное нагнетание обратной эмульсии и кислоты в условиях высокой зональной неоднородности (трещиноватости) карбонатного коллектора – это эффективное мероприятие по выравниванию фильтрационных свойств нефтенасыщенных толщин пласта и стимуляции работы добывающих скважин.

Эффективность данного способа, согласно выводам авторов, возрастает при увеличении вязкости обратных эмульсий.

Промысловые исследования, опытно-промышленные испытания и обработка технологии направленных кислотных обработок (НКО) проведены в ряде скважин ПО "Татнефть" [10]. Методика промысловых исследований заключалась в следующем:

снятие профиля притока для установления наличия работающих и неработающих интервалов пласта;

гидродинамические исследования по уточнению параметров режима работы скважин;

подъем насосного оборудования и спуск НКТ до забоя скважины;

очистка забоя с помощью промывки;

закачка в НКТ и продавка до уровня кровли пласта плюс 50 м высоковязкой обратной эмульсии;

продавка эмульсии в дренированные участки пласта до полного их блокирования (момент полного блокирования дренированных зон пласта определяют по резкому повышению давления на агрегате, продавливающему эмульсию в пласт);

закачка и подача в зону продуктивного пласта расчетного количества соляной кислоты;

продавка кислоты в пласт;

выдержка в пласте для реагирования ее с породой;

промывка забоя скважины от продуктов реакции;

глушение скважины обычной обратной эмульсией и спуск насосного оборудования;

пуск скважины в работу;

снятие профиля притока для установления эффективности обработки;

гидродинамические исследования по определению новых параметров режима работы скважины.

Так, в скв. 22 НГДУ "Бавлынефть" Урустамакского месторождения с искусственным забоем 1350 м, карбонатным коллектором, интервалом перфорации – 1239 – 1243 м (170 отверстий) и 1243 – 1247 м (120 отверстий) установлен насос НГН-2-43 на глубине 1115 м. Гидродинамическими исследованиями установлено, что пластовое давление в скважине равно 5,9 МПа, динамический уровень – 1052 м, дебит жидкости – 5,2 м<sup>3</sup>/сут, коэффициент продуктивности – 1,4 т/(сут·МПа), проницаемость



-0,18 мкм<sup>2</sup>, работающая толщина пласта по ДГД - 3,4 м, работающий интервал - 1239,6 - 1243 м, обводненность - 13 %, число ходов плунжера - 6,5 мин<sup>-1</sup>. Ранее на скважине были проведены две обычные кислотные обработки.

Для извлечения из скважины глубиннонасосного оборудования и спуска НКТ на глубину 1254 м (ниже интервала перфорации) скважину заполнили обычной обратной эмульсией, применяемой для глушения. Эмульсию довели до забоя путем продавки поднасосной жидкости в пласт. Скважинную жидкость заменяли на обратную эмульсию промывкой через НКТ при давлении на агрегате 4-5 МПа и продавкой поднасосной жидкости в пласт при давлении 7-8 МПа.

Для блокирования работающего участка пласта приготовили 25 м<sup>3</sup> обратной эмульсии ( $\rho = 1060$  кг/м<sup>3</sup>,  $T_{500} = 800$  с и  $U = 150$  В). Высоковязкую обратную эмульсию прокачали через НКТ в межтрубное пространство на 100 м и выше кровли продуктивного пласта при открытой задвижке на затрубье. Затем продолжили закачку вязкой эмульсии для продавки ее в работающую зону пласта при закрытой затрубной задвижке. Давление на агрегате при продавке эмульсии в пласт составило 9 МПа и после продавки 4 м<sup>3</sup> эмульсии возросло до 11 МПа, что свидетельствовало о заполнении дренированной зоны пласта эмульсией. Затем открыли задвижку на затрубье и закачали 15%-ную HCl с последующей продавкой в межтрубье. Соляную кислоту закали на 10 м выше верхних перфорационных отверстий. Далее задвижку на затрубье закрыли, продавили 14 м<sup>3</sup> соляной кислоты в пласт нефтью при начальном давлении 9-9,5 МПа. В конце продавки кислоты давление составило 4-2 МПа. Кислота реагировала с породой пласта 12,5 ч. Забой скважины промыли от продуктов реакции нефтью при давлении на агрегате 4-5 МПа. Для подъема НКТ и спуска насоса скважину заглушили обратной эмульсией, используемой для глушения, и пустили в работу без проведения дополнительных мероприятий по освоению.

Исследования, выполненные спустя 45 сут, показали, что параметры работы скважины значительно улучшились: пластовое давление составило 8,4 МПа, динамический уровень - 584 м, дебит жидкости - 20 м<sup>3</sup>/сут, коэффициент продуктивности - 8,0 т/(сут·МПа), проницаемость пласта - 0,35 мкм<sup>2</sup>, работающая толщина пласта - 7,4 м, работающий интервал - 1239,6 - 1247 м, обводненность нефти - 8,7 %, длина хода плунжера - 2,2 м, число ходов плунжера - 6,5 мин<sup>-1</sup>.

О том, что в работу включился ранее не работающий участок пласта, свидетельствует не только увеличение продуктивности скважины, но и повышение пластового давления с 5,9 до 8,4 МПа, снижение обводненности нефти с 13 до 8,7 %. В

результате направленной кислотной обработки подключен интервал продуктивного пласта, не имевший ранее гидродинамической связи с работающим интервалом и стволом скважины.

Основные результаты аналогичных исследований, выполненных на всех 14-ти скважинах, приведены в табл. 55.

Таблица 55

Результаты промысловых испытаний технологии НКО карбонатных коллекторов с использованием обратных эмульсий на месторождениях Татарии

Номер скважины	Работающая толщина пласта, м	Коэффициент продуктивности, т/(сут·МПа)	Дебит жидкости, м <sup>3</sup> /сут	Обводненность продукции, %
НГДУ "Бавлынефть"				
22	$\frac{3,4}{7,4}$	$\frac{1,4}{8,0}$	$\frac{5,2}{20}$	$\frac{13}{8,7}$
19	$\frac{3,3}{6,0}$	$\frac{0,9}{6,6}$	$\frac{3,6}{15}$	$\frac{24}{13}$
603	-	$\frac{2,9}{9}$	$\frac{3,8}{10}$	$\frac{15}{13}$
707	-	$\frac{0,3}{0,9}$	$\frac{2,1}{4,7}$	$\frac{6}{7}$
151	-	$\frac{0,6}{2,1}$	$\frac{1,3}{4,1}$	$\frac{12}{28}$
171	-	$\frac{-}{2}$	$\frac{2,3}{34}$	$\frac{58}{58}$
609	-	-	$\frac{1,2}{2,3}$	$\frac{13}{13}$
832	-	$\frac{1}{1,5}$	$\frac{2,2}{5,3}$	$\frac{10}{10}$
55	-	$\frac{0,3}{-}$	$\frac{2,3}{6,7}$	$\frac{18}{25}$
НГДУ "Лениногорскнефть"				
26473	$\frac{0,5}{3,6}$	$\frac{0,7}{1,5}$	$\frac{2}{5,7}$	$\frac{23}{22}$
26471	-	$\frac{0,2}{0,3}$	$\frac{0,8}{3}$	$\frac{80}{67}$
26475	$\frac{0,5}{5,0}$	$\frac{0,6}{1,9}$	$\frac{0,5}{3}$	$\frac{80}{69}$
26487	-	-	$\frac{2,6}{8,2}$	$\frac{3,1}{6,1}$
26488	-	-	$\frac{2,7}{4,2}$	$\frac{1,2}{2,4}$

Примечание: 1. В числителе данные до обработки, в знаменателе - после. 2. Продолжительность эффекта составила 6-30 мес.



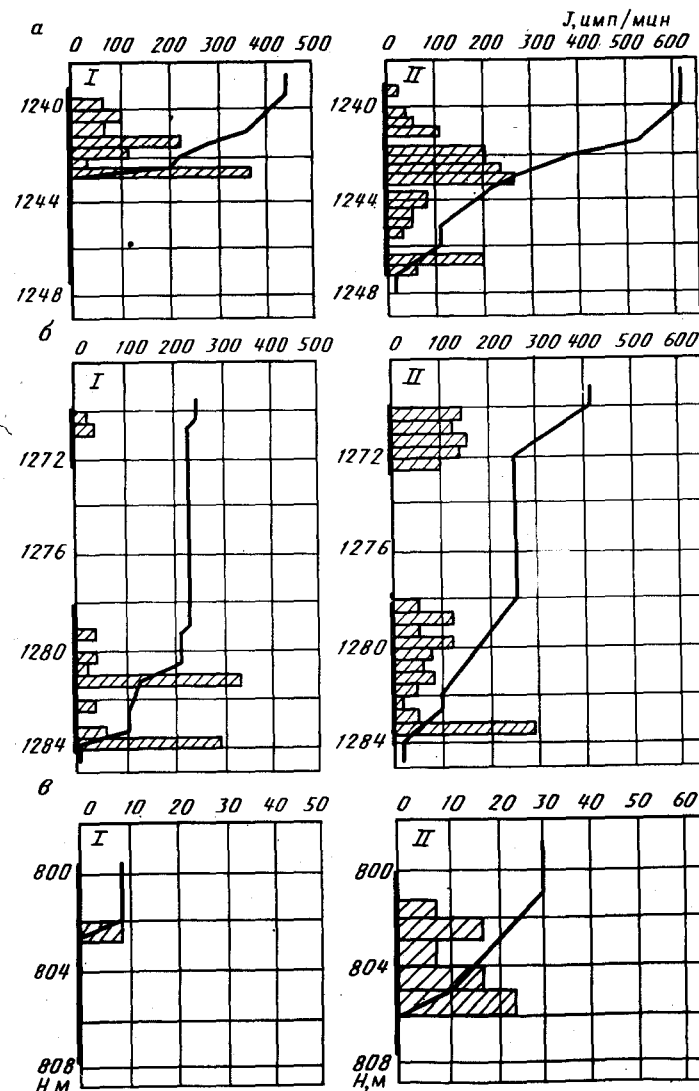
**Таблица 56**  
**Результаты испытаний способа НКО с использованием обратных эмульсий на месторождениях УССР и БССР**

Номер скважины	Обводненность продукции, %		Дополнительная добыча нефти, т	Продолжительность эффекта, сут
	до обработки	после обработки		
Леляковское месторождение				
35	80,0	72,0	225	30
61	70,0	48,2	1726	60
80	65,0	47,1	1425	60
121	92,0	91,0	212	91
125	97,4	95,8	464	120
146	98,0	97,0	298	212
164	88,0	83,0	7594	122
Речицкое месторождение				
6	91,0	85,2	814	20
37	97,0	95,1	309	40
48	87,0	82,0	230	23
52	92,0	70,0	1709	90
63	96,0	93,4	313	41
82	87,0	80,0	2934	100
Осташковичское месторождение				
68	95,0	91,3	1072	120
106	96,0	94,0	424	150

Подобные работы были выполнены на семи скважинах Леляковского месторождения ПО "Укрнефть", на шести скважинах Речицкого месторождения и на двух скважинах Осташковичского месторождения ПО "Белоруснефть", которые также свидетельствуют о высокой эффективности этого способа НКО (табл. 56).

При этом для коллекторов с высоким долевым содержанием вторичной (трещинно-каверновой) емкости (Речицкое и Осташковичское месторождения) продолжительность технологического эффекта составляет 20-150 сут, а среднее количество дополнительно добытой нефти на одну обработку - 975 т. Для Леляковского месторождения продолжительность эффекта составила 30-212 сут при средней дополнительно добытой нефти - 1300 т, что, как установлено исследованиями, происходит в результате увеличения охвата пласта вытеснением за счет подключения ранее не работающих пропластков.

Результаты направленной кислотной обработки показаны на рис. 53. Так, в скв. 19 и скв. 22 пласт включился в работу практически по всей толщине (до обработки в скв. 19 работала



**Рис.53. Профили притока жидкости из пласта до (I) и после (II) проведения направленной кислотной обработки;**  
а - скв.22; б - скв.19; в - скв.26 475



половина толщины пласта, а в скв. 22 еще меньше). В скв. 19 подключился в работу верхний пропласток, ранее почти не работавший. В скв. 26475 включился в работу пропласток толщиной 5 м (до обработки - 0,5 м). Однако пропласток толщиной 3 м (из восьми перфорированных) остался неработающим, что можно объяснить некачественной перфорацией и вскрытием новых крупных трещин в неработающих прослоях с последующим поглощением ими большей части кислоты; блокированием части перфорационных каналов обратной эмульсией. Дополнительными лабораторными исследованиями установлено, что наиболее вероятным является блокирование. Поэтому технология НКО была несколько модифицирована: Изменения ее заключаются в последовательной закачке в скважину 0,5-1 м<sup>3</sup> вязкой обратной эмульсии, содержащей 5-10. % мелового порошка, затем расчетного количества обычной высоковязкой эмульсии и кислоты. При продажке в пласт меловая эмульсия заполняет перфорационные каналы работающих и неработающих прослоев. Движущаяся следом простая эмульсия проталкивает меловую эмульсию в глубь пласта (в работающих прослоях) и занимает ее место. В перфорационных каналах неработающих прослоев остается меловая, способная реагировать с кислотой эмульсия. При поступлении в зону пласта кислота взаимодействует с меловой эмульсией в неработающих прослоях и не взаимодействует с обычной эмульсией в дренированных зонах. Лабораторные опыты показали, что канал диаметром 15 мм и длиной 100 мм, заполненный меловой эмульсией, при контакте с кислотой освобождается от такой эмульсии за 20 мин, а при заполнении обычной эмульсией и последующем контакте с кислотой остается закупоренным даже через 3 сут (дольше опыт не проводили).

Для пластов, имеющих перфорированную толщину более 10 м или состоящих из нескольких перфорированных пропластков общей толщиной 30-40 м, как это наблюдается на месторождениях Удмуртской АССР, всегда имеется возможность вскрытия новых крупных трещин в неработающих прослоях и поглощение кислоты новой зоной. Для таких месторождений технология НКО была также видоизменена. В ее основу положена цикличность закачки высоковязкой блокирующей эмульсии и соляной кислоты. Количество циклов закачки порций "эмульсия - кислота" определяется толщиной неработающих зон и пропластков продуктивного пласта. Объемы кислоты и обратной эмульсии для обработки пласта одного цикла составляют в среднем 1-2 м<sup>3</sup> и 1,5-2 м<sup>3</sup> соответственно на 1 м толщины пласта. Деблокирование пропластков от эмульсии обеспечивается промывкой нефтью или углеводородным растворителем и окончательно происходит при вводе скважины в эксплуатацию.

По такой схеме были проведены промысловые испытания тех-

Т а б л и ц а 57

Результаты промысловых испытаний технологии НКО на скважинах  
Киенгопского и Лудошурского месторождений

Показатели	скв.761	скв.445	скв.466	скв.769	скв.2909	скв.2012
Виды ранее проведенных ОПЗ пласта	1978 г. - СКО 1979 г. - СКО 1983 г. - НСКО	1979 г. - СКО 1983 г. - НСКО 1984 г. - ПСКО 1984 г. - СКО	1979 г. - СКО	1984 г. - ПСКО 1985 г. - СКО	1980 г. - ПСКО 1983 г. - ПСКО	1980 г. - ПСКО 1982 г. - ПСКО
Дебит по жесткости, м <sup>3</sup> /сут	4/10	16/19	35/50	43/54	9,6/12	14,3/17,3
Обводненность, %	24/43	45/40	28/24	90/90	49/49	9/11
Дебит по нефти, т/сут	2,7/4,6	7,9/10,1	22,5/33,9	3,8/4,8	4,4/5,5	12/14
Динамический уровень, м	$\frac{717(P_2-14)}{718(P_3-18)}$	$\frac{1016(P_2-14)}{812(P_3-13)}$	$\frac{648(P_2-15)}{525(P_3-9)}$	$\frac{504(P_2-10)}{491(P_3-10)}$	$\frac{738(P_2-16)}{604(P_3-8)}$	
Коэффициент продуктивности, т/(сут·МПА)	0,6/0,9	2,0/2,7	5,1/5,3	6,6/9,2	1,4/1,9	2,4/3

П р и м е ч а н и я. 1. СКО - соляно-кислотная обработка; НСКО - нефте-соляно-кислотные обработки; ПСКО - поинтервальные соляно-кислотные обработки с пакером-отсекателем. 2. В числителе данные до обработки, в знаменателе - после обработки, в скобках - затрубное давление.

нологии на шести скважинах Киенгопского и Лудошурского месторождения в Удмуртии, результаты которых приведены в табл. 57.

Промысловые испытания показали высокую эффективность и успешность новой технологии. Положительные результаты получены на скважинах, где предварительно были проведены несколько нефте-соляно-кислотных и поинтервальных обработок пласта. Наибольший эффект достигнут на скв. 466, где ранее была проведена только одна соляно-кислотная обработка пласта. Следует отметить, что на этой скважине апробирована технология при трех циклах закачки вязкой эмульсии ( $T_{500} = 550$  с) и водного раствора 12%-ной соляной кислоты. На остальных скважинах количество циклов изменялось от одного (скв. 761) до четырех (скв. 769). Выполнение данной технологии сопряжено со значительно меньшими затратами времени и средств, чем выполнение поинтервальной СКО с применением пакеров. Так, на проведение операции с тремя циклами закачки



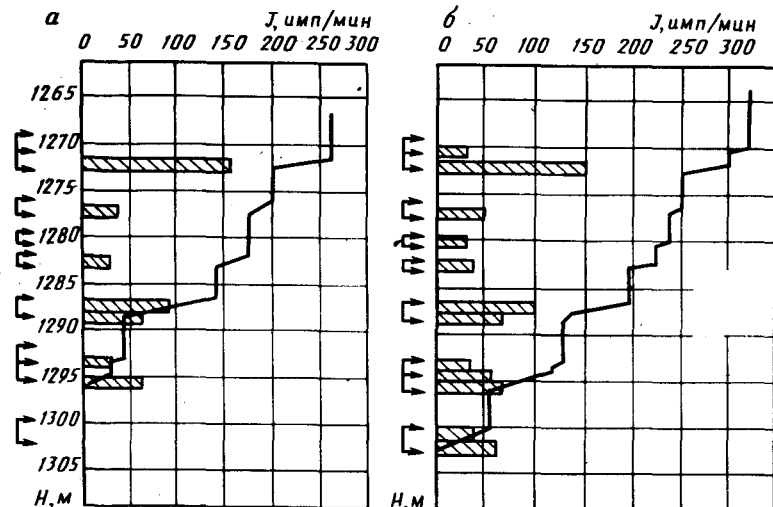


Рис.54. Профиль притока жидкости из пласта до (а) и после (б) проведения направленной кислотной обработки скв.2912

эмульсии и кислоты на скв. 466 потребовалось три часа технологического времени, при этом было задействовано минимальное количество техники для закачки эмульсии и кислоты, а сама технология выполнена бригадой ПРС в период текущего ремонта скважины.

О направленности воздействия кислоты и фактическом вовлечении в эксплуатацию неработающих зон свидетельствуют профили притока продукции из пласта, снятые до и после ОПЗ карбонатного коллектора на скв. 2912 (рис. 54). Блокирование высоковязкой эмульсией дренированных зон пласта позволило обработать и ввести в эксплуатацию нижний перфорированный пропласток в интервале 1300 м, из которого не было притока жидкости, а также пропластки в интервалах 1270, 1280 и 1295 м. За счет этого получен дополнительный приток нефти в количестве 2 т/сут.

Промысловые испытания позволили отработать и рекомендовать следующую технологическую последовательность операций для направленной ОПЗ пласта.

1. Остановить скважину и заглушить ее обратной эмульсией, предназначенной для глушения скважин ( $T_{500} = 70-250$  с). Глушение водой нежелательно.

2. Поднять подземное оборудование.

3. Спустить НКТ до забоя скважины.

4. Промыть забой товарной нефтью или эмульсией для глушения скважин.

5. Закачать в НКТ расчетное количество вязкой обратной эмульсии при открытой задвижке на межтрубье, продавить ее в кольцевое пространство до кровли продуктивного пласта.

6. Закрывать задвижку на межтрубье и продавить эмульсию в пласт. О полном блокировании дренированных зон пласта высоковязкой эмульсией свидетельствует отсутствие снижения давления на устье.

7. После блокирования дренированных зон пласта закачать расчетное количество соляной кислоты. При открытой задвижке на устье довести уровень кислоты в кольцевом пространстве до кровли продуктивного пласта плюс 2-3 м.

8. Закрывать задвижку на межтрубье и продавить кислоту в пласт порцией обратной эмульсии очередного цикла.

Если толщина пласта составляет 3-5 м, т.е. для обработки достаточно одного цикла, кислоту продавливают в пласт нефтью или маловязкой эмульсией.

9. Последовательность закачки порций "эмульсия - кислота" в следующих циклах аналогична первому и выполняется согласно пп. 5-6.

Поскольку в каждом последующем цикле происходит соответствующее уменьшение обрабатываемой поверхности продуктивного пласта, объем кислоты и эмульсии снижается на 10-50 %, но не более чем на 50 % от предыдущего объема жидкости при одновременном повышении давления закачки реагентов. Таким образом, объем эмульсии в последнем цикле минимален и равен объему скважины во вскрытой толщине пласта.

10. Скважину оставить на реагирование с кислотой в течение 5-10 ч.

11. Промыть скважину товарной нефтью или смесью нефти с растворителем для гарантирования деблокирования пласта от обратной эмульсии. Закачку осуществлять в межтрубное пространство, а НКТ должны быть соединены с системой сбора.

12. Поднять НКТ и спустить в скважину насосную установку.

13. Пустить скважину в работу.

Основной критерий выбора скважин для применения данной технологии - наличие в разрезе продуктивного пласта неработающих зон и пропластков. Предпочтительными являются скважины: вышедшие из бурения; подвергавшиеся ранее простым СКО; обводненностью продукции не более 90 %.

Необходимое условие качественного проведения технологии - наличие регламентированных по составу и свойствам (особенно структурно-реологическим) обратных эмульсий для глушения и промывки скважин, а также блокирования трещинных зон и дренированных пропластков. В табл. 58 приведены рекомендуемые составы высоковязких обратных эмульсий для направленных кислотных обработок.



Таблица 58

Состав и технологические свойства тампонажных обратных эмульсий, используемых при проведении НКО

Состав 1 м <sup>3</sup> эмульсии					Свойства эмульсии			
Нефть, м <sup>3</sup>	ЭС-2, м <sup>3</sup>	Водная фаза			$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{500}^{\circ}\text{C}$	$U$ , В	$\theta_{1/10}^{\circ}$ ДПЗ
		вид	$V$ , м <sup>3</sup>	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>				
0,442	0,008	ПДВ	0,55	1180	1040	400-500	100-500	20-30/25-35
0,39	0,01	ПДВ	0,6	1180	1056	450-550	120-160	25-35/35-45
0,44	0,01	CaCl <sub>2</sub>	0,5	1250	1060	400-420	120-160	20-25/30-35
0,44	0,01	CaCl <sub>2</sub>	0,55	1300	1106	430-500	120-180	25-30/36-40
0,39	0,01	CaCl <sub>2</sub>	0,6	1360	1164	450-550	120-180	30-40/40-50

Технология НКО с использованием обратных эмульсий получила широкое признание. За 1984-87 гг. в ПО "Татнефть" по этой технологии выполнено 550 обработок. Дополнительная добыча нефти составила более 0,5 млн т. Фактический экономический эффект - 12 тыс. руб. на одну обработку.

#### ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ПРОЦЕСС ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Комплексный подход к решению вопроса о широком промышленном внедрении прогрессивных технологических жидкостей на основе обратных эмульсий требует выяснения возможности их разрушения в системе сбора, транспорта и подготовки нефти, так как ЖГ и другие технологические жидкости после проведения работ откачивают в систему сбора.

Вопросы разрушения искусственных обратных эмульсий, стабилизированных высокоэффективными ПАВ-эмульгаторами, при подготовке нефти в специальной литературе не освещены; сведений о совместности ПАВ-эмульгаторов типа ЭС-2 с деэмульгаторами, применяемыми для обезвоживания нефтяных эмульсий, и об их сравнительной поверхностной активности практически нет. По мнению Г.Н. Позднышева замена традиционных ЖГ на водной основе, особенно глинистых растворов, на обратные эмульсии, состоящие из компонентов, идущих в баланс добычи нефти, исключает ряд негативных явлений в процессах подготовки нефти.

В целях определения возможного влияния искусственных стабильных обратных эмульсий на подготовку девонской нефти Ромашкинского месторождения были проведены специальные ла-

бораторные исследования по деэмульсации природной эмульсии совместно с ЖГ на основе эмульгатора ЭС-2.

Отличительная особенность разработанных ЖГ на основе ЭС-2, как отмечалось ранее, - это относительно низкая концентрация эмульгатора в составе эмульсий и значительное дозирование в дисперсионную среду маловязких углеводородов - дистиллятов. Это позволяет иметь необходимый комплекс технологических свойств обратных эмульсий при относительно низких значениях электростабильности и вязкости.

Методика лабораторных исследований основана на химической и термической деэмульсации наиболее широко применяемых способов обезвоживания промысловых нефтей. Несложные расчеты показывают, что концентрация ЖГ в сырой промысловой нефти на установках по подготовке максимально (теоретически) может достигнуть 0,3-0,4 % при условии, что весь добывающий фонд скважин глушится при проведении ремонтов только обратной эмульсией. На наземных нефтяных коммуникациях происходит непрерывное разбавление откачиваемой ЖГ из одной или нескольких вновь пущенных в работу скважин продукцией всех других добывающих скважин. Поэтому обратные эмульсии многократно разбавляются и перемешиваются в объеме подготавливаемой нефти. Концентрация ЭС-2 в этой нефти, как показывают расчеты, достигает ничтожно малых значений (0,0005-0,002 %), а концентрация активных компонентов реагента ЭС-2 еще в 2 раза ниже.

При перемешивании обратной эмульсии с нефтью происходит частичная десорбция нерастворимых компонентов реагента ЭС-2 с глобул воды в углеводородную жидкость. Прочность межфазных пленок ПАВ, таким образом, непрерывно снижается. Однако, несмотря на это, принципиальное значение имеет ответ на вопрос: можно ли химическим или термохимическим способами разрушить искусственно созданную обратную эмульсию в условиях промысловой подготовки нефти, отделить водную фазу от углеводородной и при каких технологических параметрах процесса обезвоживания? Следует еще раз подчеркнуть, что в чистом виде ЖГ (обратные эмульсии) никогда не могут достигать УКПН.

Исследования предусматривали дозирование реагента-деэмульгатора (диссолвана-4490) в объем обратной эмульсии, взятой с промышленной установки по приготовлению ЖГ, перемешивание эмульсии с деэмульгатором и последующий отстой. Диссолван 4490 вводили в пробы эмульсий в виде 1%-го толуол-изопропилового (3:1) раствора. Расход деэмульгатора изменяли от 20 до 200 г/т в пересчете на концентрат. Пробы эмульсий отстаивали в течение 180 мин. Температура отстоя составляла 20°C ("холодный" отстой) и 55°C ("горячий" отстой). При



дозировании реагента-деэмульгатора в эмульсии применяли два варианта их смешивания: относительно интенсивное перемешивание на лабораторной мешалке-качалке с частотой вращения 120 двойных ходов мин<sup>-1</sup> в течение 30 мин и медленное перемешивание вручную с помощью стеклянной палочки. Объектом исследований стали наиболее широко применяемые составы обратных эмульсий на нефтяной и нефтедистиллятной основе при содержании ЭС-2 от 0,3 до 1,5 %. Для разрушения обратных эмульсий использовали и другие реагенты-деэмульгаторы, в том числе и отечественные.

На следующем этапе объектом исследований по деэмульсации были смеси естественной (промысловой) эмульсии (девонская нефть + пластовая вода) с искусственной эмульсией, стабилизированной ЭС-2 (ЖГ). Изучалось влияние добавок обратных эмульсий на отстой воды, на содержание остаточной воды в промежуточном слое и содержание остаточной воды в нефти, т.е. на значения основных технологических параметров процесса подготовки нефти. Концентрацию вводимого реагента-деэмульгатора (диссолван 4490) изменяли от 30 до 100 г/т. Содержание остаточной воды в промежуточном слое определяли методом центрифугирования при  $n = 6200 \text{ мин}^{-1}$ ; содержание остаточной воды в нефти определяли методом Дина - Старка.

На третьем этапе исследований изучали процесс деэмульсации в динамических условиях. Главная цель этого этапа - получение информации о возможном накоплении части неразрушенной эмульсии в промежуточном слое аппарата-отстойника и влиянии на этот процесс обратных эмульсий.

Методика исследований предусматривала:

первоначальное заполнение сосуда-отстойника предварительно на расслоенной эмульсией (концентрация деэмульгатора 30 г/т) в объеме 100 см<sup>3</sup>;

определение остаточной воды в промежуточном слое и нефтяной среде;

прокачку через "водную подушку" промысловой эмульсии в объеме 1 дм<sup>3</sup> в течение 5-6 ч без добавки ЖГ. Промысловую эмульсию предварительно обрабатывали деэмульгатором (диссолван 4490) при активном перемешивании в смесителе-качалке в течение 30 мин, с последующим двухчасовым отстоем в "холодном" режиме;

определение остаточной воды в промежуточном слое и в нефти. На этих предварительных этапах определяли параметры деэмульсации промысловых эмульсий без добавок ЖГ ("контрольный" опыт);

прокачку через предварительно расслоенную эмульсию при приведенных условиях "контрольного" опыта, промысловой эмульсии в объеме 1 дм<sup>3</sup> + 1 % искусственной эмульсии;

определение остаточной воды в промежуточном слое и в нефти.

Результаты первого этапа исследований по обезвоживанию обратных эмульсий реагентами-деэмульгаторами приведены в табл. 59 и показаны на рис. 55.

Обратные эмульсии на основе ЭС-2 (табл. 59) могут быть, при определенных условиях деэмульсации, разложены на углеводород и воду с высоким процентом выхода дисперсной фазы. Глубина обезвоживания обратных эмульсий зависит от их состава и условий деэмульсации. Она тем выше при прочих равных условиях, чем больше в составе дистиллята и ниже содержание

Таблица 59

Обезвоживание искусственных обратных эмульсий реагентами-деэмульгаторами

Состав обратной эмульсии			Вид эмульгатора	Концентрация деэмульгатора, г/т	Температура отстоя, С	Время отделения воды, мин	Глубина обезвоживания, %
Содержание ЭС-2, %	углеводород/ПДВ	нефть/дистилляты					
0,3	50/50	50/50	СНПХ-44	200	20	160	90
0,3	50/50	50/50	Диссолван 4411	200	20	125	97
0,3	40/60	30/70	То же	200	20	125	98
0,3	50/50	100/0	"-"	200	20	360	93
0,3	30/70	0/100	"-"	200	20	105	100
1	50/70	100/0	"-"	200	20	445	90
1	50/50	50/50	"-"	200	20	190	94
1	50/50	50/50	СНПХ-44	200	20	230	83
1	50/50	100/0	То же	200	20	530	79
1	50/50	100/0	Диссолван 4490	100	20	640	80
1	50/50	100/0	Диссолван 4411	100	20	600	83
1	50/50	50/50	То же	100	20	395	93
0,3	50/50	50/50	"-"	100	20	295	96
0,3	50/50	100/0	Диссолван 4411	100	20	290	75
0,3	30/70	0/100	То же	100	50	25	100
1	50/50	100/0	"-"	100	50	145	67
1	50/50	50/50	"-"	100	50	66	90
1	50/50	50/50	СНПХ-44	100	50	180	85
1,5	50/50	50/50	То же	150	20	1800	50
1,5	50/50	50/50	Диссолван 4411	100	20	255	80
0,3	50/50	50/50	Диссолван 4490	80	50	185	93

Примечание. Время перемешивания эмульсий с деэмульгатором - 15 мин на пропеллерной мешалке с  $n = 240 \text{ мин}^{-1}$ .



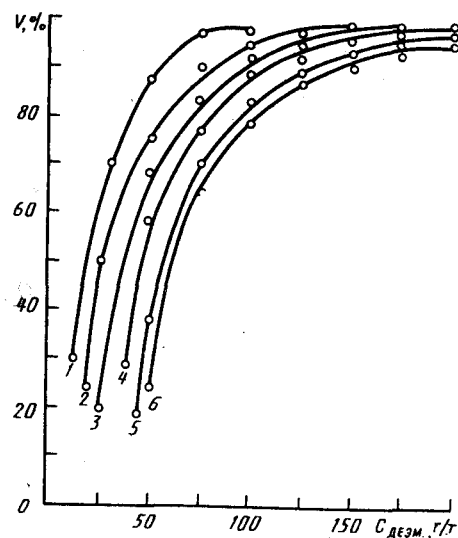


Рис.55. Зависимость глубины обезвоживания  $V$  обратных эмульсий от расхода деэмульгатора  $C_{\text{дезм}}$  при температуре 55 С (1; 3; 4) и до 20 С (2; 5; 6). 1, 2 — промышленная эмульсия (обводненность 50%); 3; 4; 5; 6 — обратная эмульсия (в/м — 50/50, нефть/дистиллят — 50/50, ЭС-2 — 0,5%); 1; 2; 3; 5 — интенсивное перемешивание с деэмульгатором; 4; 6 — перемешивание вручную

ЭС-2. Повышение дозировки деэмульгатора и температуры отстоя также ведут к росту глубины обезвоживания.

Как видно из рис. 55, характер кривых объема выделившейся воды  $V$  при изменении добавки деэмульгатора для искусственных эмульсий существенно не отличается от кривых для промышленной эмульсии.

Приведенные данные показывают возможность глубокого разрушения обратных эмульсий и отделения от углеводородной среды при отстое основного объема воды (90 — 95 %). Необходимо для этого количество реагента-деэмульгатора (диссолван 4490 или 4411) составляет при "холодном" отстое 125 — 150 г/т, а при "горячем" — 90 — 125 г/т. В то же время, чтобы получить 100%-ное обезвоживание обратных эмульсий, т.е. выделить из них оставшиеся 5 — 10 % воды, необходимо увеличить расход деэмульгатора до 200 г/т и более. С увеличением расхода деэмульгатора скорость и степень разрушения искусственных эмульсий возрастают. Однако расход деэмульгатора можно снизить, увеличив интенсивность перемешивания эмульсий с реагентом, чем достигается более эффективное доведение молекул деэмульгатора до

стабилизированных глобул воды. На основании этих результатов можно утверждать, что концентрация деэмульгатора, интенсивность перемешивания его с эмульсией и температура отстоя обратной эмульсии являются теми параметрами, варьированием значений которых можно достичь высокой степени обезвоживания искусственных обратных эмульсий. Эти результаты полностью согласуются с положениями современной теории разрушения промышленных эмульсий.

Результаты дальнейших исследований по деэмульсации смесей промышленной эмульсии с обратной эмульсией — ЖГ приведены в табл. 60. Объектом исследований являлся наиболее широко применяемый состав ЖГ со следующим соотношением фаз и содержанием компонентов: в/м — 50/50, нефть/дистиллят — 50/50 и ЭС-2 — 1 %.

Данные термохимической обработки смесей промышленной эмульсии (50%-ная обводненность, взята со скв. 11931 НГДУ "Джалильнефть") с ЖГ показывают, что влияния искусственной обратной эмульсии на отстой воды, содержание остаточной воды в промежуточном и водо-нефтяном слое и содержание остаточной воды в нефти при дозировании ЖГ в промышленную эмульсию в количестве до 0,66 — 1 % не обнаружено. Дальнейшее увеличение содержания ЖГ в смеси приводит к ухудшению показателей обезвоживания: отстой воды снижается, а содержание остаточной воды в промежуточном слое возрастает.

Таблица 60

Деэмульсация промышленной эмульсии совместно с жидкостью глушения — обратной эмульсией, стабилизированной ЭС-2

Соотношение объемов промышленной эмульсии, ЖГ %	Отстой воды (%) за 3 ч при концентрации деэмульгатора, г/т			Содержание остаточной воды (%) при концентрации деэмульгатора, г/т		
	30	60	100	30	60	100
100/0	82,5	92,2	99	9,5/8	6,6/1,2	1/0
99,84/0,16	81,5	93,7	99	9,5/9	5/1,3	1/0
99,67/0,33	82,6	92,6	99	9,4/8	6,6/0,8	1/0
99,34/0,66	82,1	92,8	98	9,5/8,6	5,7/1,5	1,1/0
99/1	78,3	92,4	98,9	10,1/11,6	6,5/1,1	1,1/0
98/2	78,2	93,6	98,7	11,2/10,6	6,4/0	1,3/0
96/4	77,5	91,5	98,5	13/9,5	7,8/0,7	1,5/0
92/8	73,8	88,4	97,8	15/11,2	10,4/1,2	2,2/0
85/15	72,3	87,4	96,5	20,7/7	10,8/1,8	3,5/0
75/25	66,6	86,9	94	23,1/10,3	12/1,1	6/0
50/50	-	85,7	89	28/-	13,3/1	11/0
0/100	-	87	87	33/-	12/1	8/0

Примечание. В числителе — для промежуточного слоя, а в знаменателе — для нефти.



Таблица 61

Дезэмульсация промысловой эмульсии совместно с ЖГ  
на нефтестигматной основе в динамике

Содержание воды, %	Концентрация дезэмульгатора, г/т					
	предварительный отстой при 20 °С			предварительный отстой при 55 °С		
	30	60	100	30	60	100
В промежуточном слое	$\frac{21,6}{29,2}$	$\frac{14,1}{15,2}$	$\frac{8}{8,3}$	$\frac{12}{13,3}$	$\frac{9,5}{9,1}$	$\frac{6,2}{5,9}$
В нефти	$\frac{2}{1,9}$	$\frac{1,6}{1,5}$	$\frac{1,4}{0}$	$\frac{0,4}{0,5}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$

Примечание. В числителе - результаты после прокачки промысловой эмульсии, в знаменателе - после прокачки ее в смеси с обратной эмульсией - ЖГ.

Это можно объяснить тем, что при значительных дозах ЖГ возрастает доля в смеси эмульсий относительно малых глобул воды, привнесенных ЖГ, размером 1-20 мкм, которые, очевидно, остаются не обработанными дезэмульгатором и не участвуют в процессе водоотделения. Эти глобулы воды с неразрушенными бронирующими оболочками и увеличивают содержание остаточной воды в промежуточном слое. Однако эта нерасслоившаяся эмульсия относительно легко, в отличие от промысловых промежуточных слоев, разрушается с выделением почти всей воды при разбавлении ее бензином "калоша", дозировании незначительного количества (20-30 г/т) дезэмульгатора (типа диссолван) и отстоя при периодическом помешивании стеклянной палочкой. При отделении воды из такой эмульсии получается мазеподобный остаток, состоящий, видимо, из асфальтено-смолистых и парафиновых компонентов нефти.

Данные, полученные при экспериментах в динамических условиях обезвоживания эмульсий, представлены в табл. 61.

Содержание остаточной воды в промежуточном слое увеличилось при прокачке как "чистой" промысловой эмульсии, так и промысловой эмульсии с добавкой 1 % ЖГ. Прокачка промысловой эмульсии с ЖГ при относительно низких дозах предварительно введенного дезэмульгатора и последующим "холодным" отстоем приводит к повышению содержания остаточной воды в промежуточном слое с 2-3 до 29,2 %, в то время как после прокачки одной промысловой эмульсии - до 21,6 %. Однако с увеличением концентрации дезэмульгатора до 100 г/т содержание воды в промежуточном слое как "контрольного" опыта, так и "рабочего" практически одинаково: 8 и 8,3 % соответственно.

К улучшению процесса обезвоживания приводит и увеличение температуры предварительного отстоя с 20 до 55 °С. При варьировании концентрацией дезэмульгатора с 30 до 100 г/т содержание остаточной воды в промежуточном слое такого "контрольного" опыта составляет 12-6,2 %, а "рабочего" - 13,3 - 5,9 %. На содержание же воды в нефти ЖГ не влияет.

Данные лабораторные исследования позволяют сделать практическое заключение: необходимости в значительных расходах дезэмульгаторов, усложнении и ужесточении технологии обезвоживания продукции при попадании в нее до 1 % ЖГ на основе ЭС-2 - нет.

На практике частота выхода из режима аппаратов-отстойников при обезвоживании промысловой эмульсии как при активном использовании на промыслах для глушения скважин обратных эмульсий, так и при отключении из работы установок по их приготовлению на длительные сроки (от 6 до 12 мес), оказывается практически одинаковой.

#### Глава IV. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕДОБЫЧИ

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

Уже сегодня можно говорить о развитии технологий, основанных на использовании обратных эмульсий как транспортного средства для доставки на забой скважины и в глубь пласта различных химических реагентов на водной основе, основы получения тампонажных материалов для крепления скважин типа ОНЭЦР [23], рабочих жидкостей для промывки песчаных пробок [19], проведения направленного термогазохимического разрыва пласта [15] и некоторые другие.

Ряд наиболее перспективных и эффективных технологических процессов с использованием обратных эмульсий рассматривают в данной главе.



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

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

В зарубежной теории и практике технологическим жидкостям гидроразрыва уделяют особое внимание, так как их свойства в значительной степени определяют динамику роста трещины, перемещения и распределения в ней закрепителя. От правильного выбора жидкости во многом зависит конечная длина трещины, ее проводимость, интенсивность притока нефти в трещину, стоимость обработки, а главное, успешность операции.

К жидкостям разрыва предъявляют высокие требования, основные из них:

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

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

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

- водные растворы полимеров;
- эмульсии "вода в нефти", состоящие на две трети из углеводорода (нефтяной конденсат, дизельное топливо, керосин, сырая нефть) и на треть из водного раствора полимера;
- загущенное дизельное топливо;

- загущенный спирт (метанол);
- загущенная углекислота ( $\text{CO}_2$ );
- загущенная соляная кислота;

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

В последнее время для гидроразрыва нефтедобывающих скважин все чаще применяют жидкости на углеводородной основе, в частности, загущенное дизельное топливо и обратные эмульсии, так как они не снижают естественной проницаемости пласта и легко выносятся после обработки. Несмотря на большое многообразие составов обратных эмульсий в мировой практике, выбор их ограничен из-за сложности составов и дефицитности реагентов. Авторами был изучен вопрос пригодности ряда обратных эмульсий для целей ГРП. Были исследованы эмульсии, стабилизированные рядом промышленно производимых эмульгаторов. При совершенствовании и разработке составов обратных эмульсий для целей ГРП во главу угла ставилась задача — получение состава обратной эмульсии с низкими значениями фильтрации и достаточными значениями СНС. Первый показатель обеспечивает создание значительных по простиранию трещин при малом объеме рабочей жидкости. Повышенные требования ко второму параметру (СНС) обусловлены крайне низкой надежностью применяемого оборудования, а именно, насосных агрегатов. Наличие сравнительно высоких значений СНС жидкости-песконосителя допускает временные остановки процесса до 2–3 ч с последующим его безаварийным возобновлением.

Зависимость СНС обратных эмульсий от содержания ряда эмульгаторов показана на рис. 56. Наиболее высокие значения СНС наблюдаются у эмульсий, стабилизированных нефтехим-1, СНПХ-6016 и сочетанием эмульгаторов СМАД-1 + нефтехим-1.

При оценке фильтрации обратных эмульсий на приборе ВМ-6 установлено, что составы на основе нефтехима-1 легко проходят через мелкопористые фильтры, т.е. имеют значения фильтрации до  $40 \text{ см}^3$  за 30 мин, что ограничивает их применение для проведения массивированных гидроразрывов с образованием трещин большой протяженности из-за повышенного расхода жидкости. Самые низкие значения фильтрации  $1,5\text{--}5 \text{ см}^3$  за 30 мин имеют исследованные эмульсии на основе ЭС-2 и сочетанием СМАД-1 + эмультал.

В результате исследований было установлено, что из всех рассмотренных составов в наибольшей степени отвечают требованиям жидкостей для условий ГРП обратные эмульсии, стабилизированные СНПХ-6016 и сочетанием СМАД-1 + нефтехим-1 (табл. 62).



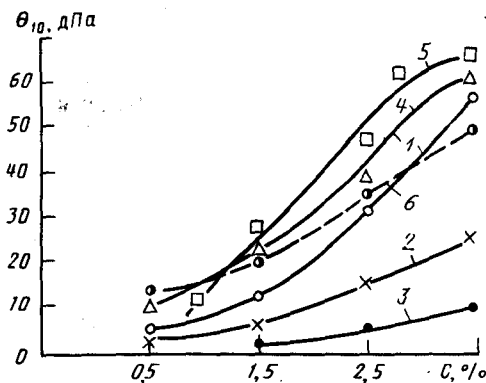


Рис.56. Зависимость СНС эмульсии (в/м - 50/50) от содержания эмульгаторов;  
1 - СНПХ-6016; 2 - ЭС-2; 3 - СМАД-1; 4 - нефтехим-1; 5 - СМАД-1+нефтехим-1; 6 - СМАД-1+эмульгатор

Пока нет единой методики изучения способности жидких систем, предназначенных для ГРП, удерживать во взвешенном состоянии песок. За основной показатель такой способности была выбрана скорость седиментации зерен песка, которая позволяет определить время его осаждения на забой скважины при остановке процесса ГРП. На скорость седиментации песка будут

Таблица 62

Состав и свойства обратных эмульсий для ГРП

Состав обратной эмульсии, %	$T_{500}, c$	$U, B$	$\theta_1, дПа$	$\theta_{10}, дПа$	$\Phi, см^3/30мин$
Нефть - 46 СМАД-1 - 2,5 Нефтехим-1 - 1,5 ПДВ - 50	220-250	250-300	50-45	50-55	4-6
Нефть - 36 Дистиллят - 5 Нефтехим-1 - 1,5 СМАД-1 - 2,5 ПДВ - 55	300-400	250-300	48-52	52-58	3-5
Нефть - 47,5 СНПХ-6016 - 2,5 ПДВ - 50	250-300	220-250	20-25	25-30	5-7
Нефть - 43 СНПХ-6016 - 2 ПДВ - 55	250-300	180-220	30-35	35-40	5-6

влиять два основных реологических параметра жидкости - вязкость и СНС. Вопросы влияния вязкости на скорость осаждения песка изучены достаточно хорошо Ю.В. Желтовым (1960 г.). Поэтому нас в большей степени интересовало влияние СНС, т.е. его величина, при которой песок будет оставаться во взвешенном состоянии или иметь минимальную скорость седиментации.

Определение скорости осаждения твердых частиц в непрозрачной жидкости представляет определенную сложность. Методика заключалась в следующем: стеклянный цилиндр высотой 300 мм и диаметром 30 мм заполнялся на 50 мм тяжелой прозрачной жидкостью водный раствор NaCl или CaCl<sub>2</sub>, затем на 100 мм испытуемой обратной эмульсией, и наконец, еще на 100 мм той же эмульсией с концентрацией песка 200 г/дм<sup>3</sup> (фракцией 1 мм). Момент заполнения цилиндра эмульсией с песком регистрировали секундомером, который останавливали при появлении песка в прозрачной жидкости.

По результатам этих исследований получена зависимость скорости осаждения песка фракции 1 мм от статического напряжения сдвига обратных эмульсий, стабилизированных СНПХ-6016 и СМАД-1 + нефтехим-1 (рис. 57).

Зная глубину скважины и определив скорость осаждения песка по рис. 57, нетрудно установить время полного осаждения песка на забой скважины. Например, в скважине глубиной 1700 м в эмульсии, имеющей СНС-26,4 дПа, при скорости осаждения песка 10 м/с, это время составит 170 ч ( 7 сут).

Непредвиденная остановка операции ГРП может произойти уже в процессе закачки песка, когда ствол скважины, равный ее глубине, заполнен обратной эмульсией с определенной концентрацией песка. В этом случае время осаждения песчинок, находящихся в нижней части скважины, будет сравнительно малым. В связи с этим были выполнены исследования по

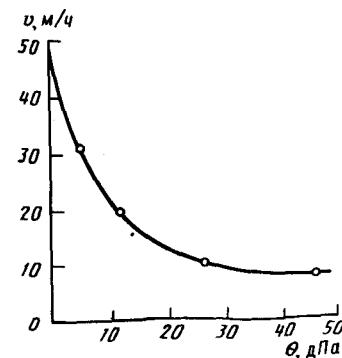


Рис.57. Зависимость скорости осаждения кварцевого песка фракции 1 мм в среде обратных эмульсий от СНС



Изменение плотности эмульсионно-песчаной композиции

Состав эмульсии, %	Исходная плотность эмульсии с песком, кг/м <sup>3</sup>	Плотность эмульсии, кг/м <sup>3</sup> , через					
		30 мин			60 мин		
		верхний отвод	средний отвод	нижний отвод	верхний отвод	средний отвод	нижний отвод
Нефть - 46 Нефтехим-1 - - 1,5 СМАД-1 - 2,5 ПДВ - 50	1200	1220	1250	1260	1170	1265	1300
Нефть - 47,5 СНПХ-6016 - 2,5 ПДВ - 50	1250	1218	1263	1280	1175	1285	1350

следующей методике: в градуированный цилиндр высотой 300 мм, имеющий отводы через каждые 100 мм, заливали исследуемую обратную эмульсию с определенной плотностью и концентрацией песка фракцией 1 мм. По истечении 30 и 60 мин из каждого отвода отбирали пробу песчано-эмульсионной композиции объемом 10 см<sup>3</sup> и определяли ее плотность. Результаты исследований приведены в табл. 63, из которой видно, что плотность эмульсионно-песчаной композиции составов, взятых из нижнего отвода, увеличилась незначительно и оставалась сравнительно высокой у проб, взятых из верхнего отвода.

Кроме этого необходимо отметить, что степень текучести (подвижности) композиции из нижнего отвода через 60 мин пока остается практически без изменения. Это свидетельствует о том, что песок за 60 мин не образовал на дне цилиндра песчаной пробки.

Исследованиями установлено также, что песок фракцией 0,4-0,6 мм находится в эмульсии во взвешенном состоянии и разделения по плотности практически не наблюдается.

В плане использования обратных эмульсий в качестве жидкостно-песконосителя для гидроразрыва глубоководоносных продуктивных пластов важны не только их перечисленные свойства, но и регулируемая стабильность в зависимости от температуры и выдержки при этой температуре в динамике (имитация движения эмульсии по стволу скважины и трещине) или статике (имитация нахождения в трещине до разложения).

Такие исследования для различных по составу обратных эмульсий были проведены В.Н. Глущенко и Д.Ф. Матвеевым. Обратные эмульсии на основе дизельного топлива с соотношением

фаз в/м - 70/30 получали на установке "Воронеж-2" в течение 30 мин, смешивали с кварцевым песком фракцией 0,3-0,6 мм в количестве 144 г на 600 см<sup>3</sup> и испытывали в кондуктомере при давлении 2 МПа без перемешивания и с перемешиванием лопастной мешалкой при частоте вращения 1-1,2·10<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> в течение 2-4 ч. По электросопротивлению эмульсий, замеряемому между электродами и массой кондуктомера, судили об их агрегативной стабильности.

В результате проведенных исследований установлено, что стабильность наполненных песком обратных эмульсий определяется рядом факторов.

Если термообработка эмульсий проводится в статических условиях, то она определяется прочностью межфазных слоев используемых эмульгаторов с сохранением закономерностей, характерных для обычных эмульсий.

Если же термообработка их проводится в динамических условиях, то она в большей степени определяется пластичностью межфазных слоев эмульгаторов. В этом случае предпочтительно использование жидких в обычных условиях ПАВ с ненасыщенными связями в молекуле, например, на основе таллового масла (эмульгатор, нефтехим-1), которые способны к быстрому восстановлению целостности механически разрушенных острыми гранями песка межфазных пленок вокруг глобул водной фазы.

Так, обратные эмульсии, стабилизированные 2 % ЭС-2, в статических условиях имеют термостабильность до 100°С при использовании для их приготовления 10%-го раствора хлористого натрия и более 150°С - 40%-го раствора CaCl<sub>2</sub>. При испытании же в динамических условиях она составляет 60 и 100°С соответственно.

Использование эффективных гидрофобизаторов песка (солей аминов, катионовых ПАВ) в составе таких эмульсий в наибольшей степени способствует повышению их термостабильности за счет перевода песка из водной фазы и межфазных слоев в углеводородную среду и ослабления адсорбции на нем основных стабилизаторов эмульсии. Например, использование в эмульсии композиции ЭС-2 и солянокислых солей кубового остатка высокомолекулярных аминов или СМАД-1 и АБДМ-хлорида повышает их термостабильность до 150-160°С.

На эксплуатирующейся нагнетательной скв. 828Д Абдрахмановской площади НГДУ "Иркеннефть" были проведены промысловые испытания процесса ГРП с использованием обратной эмульсии. Скважина была пробурена на пласт г<sub>3</sub>Д и эксплуатировалась как добывающая. В апреле 1986 г. на ней начаты работы по переводу из категории добывающих в категорию нагнетательных. С 1.04 по 10.86 г. было выполнено несколько обработок ПЗП с целью обеспечения приемистости нагнетаемой воды:



обработка соляной кислотой с добавкой 0,1 % ПАВ в объеме 6 м<sup>3</sup>, при давлении на устье 18 МПа;

обработка снижением депрессии на пласт с использованием струйного насоса (УОС);

обработка пласта глинокислотой в объеме 12 м<sup>3</sup> при давлении 17 МПа;

повторение обработки соляной кислотой в объеме 6 м<sup>3</sup> при давлении 17 МПа;

гидроразрыв пласта без закрепления трещины – так называемая обработка высоким давлением (ОВД);

повторная обработка УОС.

Все эти операции оказались безуспешными. Приемистость скважины осталась на уровне 30,8 м<sup>3</sup>/сут при давлении нагнетания 14 МПа. После этого было принято решение о проведении направленного ГРП с использованием обратной эмульсии в качестве жидкости разрыва и песконосителя.

Планом работ предусматривалось выполнение четырех вертикальных пазов "врубков" в интервале продуктивного пласта 1649,8 – 1654,8 м. Причем два диаметрально расположенных паза обрабатывали в интервале 1650,8 – 1651,4 м и два таких же паза, смещенных на 90° по отношению к первым, в интервале 1652 – 1652,8 м.

Предлагалось осуществить разрыв и закрепить трещину с использованием 100 м<sup>3</sup> обратной эмульсии. Состав эмульсии: нефть – 48,5 %; эмульгатор нефтехим-1 – 1,5 % + СМАД-1 – 2 %; пластовая вода – 50 %. Свойства эмульсии:  $T_{500}$  – 280 с,  $\eta_s$  = 200 МПа·с,  $\rho$  – 1050 кг/м<sup>3</sup>,  $U$  – 120 В,  $\theta_{1/10}$  – 26/32 дПа,  $\Phi$  – 3 см<sup>3</sup>/30 мин. Для закрепления трещины разрыва планировалось использовать песок фракцией 1–1,5 мм в количестве 15 т. Доставленный на скважину песок в количестве 8 т имел следующий фракционный состав: 1,5 мм – 0,5 %; 1 мм – 29,5 %; 0,63 мм – 50,5 %; 0,4 мм – 11,3 %; 0,315 мм – 3,1 %; 0,2 мм – 3,8 %; 0,16 мм – 0,5 %; 0,1 – 0,7 %. Таким образом, около 70 % фракционного состава песка было непригодно для закрепления трещин гидроразрыва.

Обратную эмульсию приготавливали на стационарной установке. Для осуществления операции было задействовано семь агрегатов АН-700, два агрегата ЦА-300, один агрегат 4ПА (пескомеситель) и блок манифольдов 1БМ-700.

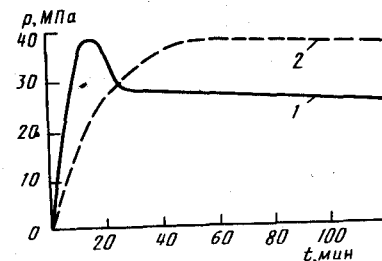
Технологический процесс выполняли в следующей последовательности:

в заданных интервалах пласта были выполнены вертикальные пазы-надрезы с помощью гидропескоструйного перфоратора;

выше кровли пласта установили пакер с якорем и опрессовали при давлении 50 МПа;

закачку жидкости разрыва начали двумя агрегатами. Через 20 мин работы при достижении давления 36 МПа подключили в

Рис. 58. График изменения давления при гидравлическом разрыве пласта на скв. 828 Д Абрахмановской площади с использованием: 1 – обратной эмульсии; 2 – воды



работу еще четыре агрегата. Давление закачки поднялось до 38 МПа. Через 15 мин закачки, при этом же режиме, давление резко снизилось до 28 МПа, что свидетельствовало об образовании трещины. При этом начали закачку песка, в результате чего давление снизилось до 26 МПа. Однако закачать весь привезенный песок не представилось возможным. Через 45 мин работы один за другим вышли из строя (в основном из-за перегрева двигателей) четыре агрегата АН-700. Количество закачанного песка к этому времени составило около 3,5 т. Во избежание аварии подача песка была прекращена. Двумя агрегатами был закачан в пласт оставшийся объем эмульсии (около 40 м<sup>3</sup>).

По окончании всех работ были выполнены исследования по определению приемистости пласта. Установлено, что при давлении 10,8 МПа приемистость скважин составила 300 м<sup>3</sup>/сут. Через 4 мес эксплуатации приемистость скважины снизилась до 257 м<sup>3</sup>/сут.

На рис. 58 приведены кривые, характеризующие динамику ГРП на скв. 828Д с использованием воды и обратной эмульсии. Низкая степень фильтрации обратной эмульсии в пласт позволяет получить четкую картину разрыва пласта и значительно сократить время процесса и количество жидкости разрыва.

Таким образом, применение обратных эмульсий в качестве жидкости разрыва и песконосителя при ГРП является высокоэффективным и перспективным способом воздействия на продуктивные пласты.

#### ГЛУБОКАЯ КИСЛОТНАЯ ОБРАБОТКА КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

Все кислотные обработки, в том числе и технология НКО с использованием обратной эмульсии, позволяют увеличить проницаемость карбонатного продуктивного пласта на незначительном удалении от ствола скважины. Объясняется это самой сущностью химического взаимодействия соляной кислоты с каль-



Сравнительные данные по эффективности ОПЗ скважин  
различными кислотными растворами

Реагент СКО	Число обработок	Успешность обработок, %	Прирост нефти на одну обработку, т	Суммарная дополнительная добыча нефти, тыс. т
10-15%-ный HCl	32	42	8700	278,4
10-15%-ный HCl с добавкой дисоплана	16	53	9800	156,8
НКЭ	117	73	17800	2083,6

ний, полученных на большом числе кислотных обработок, проведенных в ПО "Белоруснефть" в 70-х годах, свидетельствует о значительных преимуществах ОПЗ скважин НКЭ перед обычным СКО (табл. 64).

В свете этих данных еще более эффективным представляется использование стабилизированных искусственными эмульгаторами обратных кислотных эмульсий (ОКЭ) с целью более глубокой доставки солянокислотного раствора в пласт. Наряду с существенно более повышенным, чем у НКЭ, "бронированием" солянокислотного раствора в такой эмульсии, ее отличает и значительно меньший размер глобул дисперсной (солянокислотной) фазы. Последний фактор способствует улучшению равномерного поступления ОКЭ как в низко-, так и в высокопроницаемые трещины пласта. Наличие эффективных эмульгаторов позволяет создать ОКЭ с заранее прогнозируемой стабильностью ("активностью" в отношении карбонатной породы) и различным компонентным составом. В качестве внешней среды можно использовать не только нефть, но и углеводородные растворители. При этом система приобретает способность растворять одновременно АСПО и скелет пласта. В ОКЭ легко регулируют количественное содержание кислоты и ее концентрацию. Все это может обеспечить требуемую глубину ее проникновения в пласт и регулируемое время реакции кислоты с породой пласта. Обратные кислотные эмульсии можно получать на установках по приготовлению обычных эмульсий при наличии резервуар-смесителя, выполненного из нержавеющей стали, или непосредственно на скважине.

Глубокую кислотную обработку карбонатных коллекторов с использованием ОКЭ наиболее предпочтительно проводить после того, когда простые и направленные СКО пласта становятся неэффективными. На этом этапе продуктивный пласт выглядит максимально неоднородным по своей проницаемости. Неоднок-

цитом породы продуктивного пласта. Поступающая в пласт кислота вступает в реакцию с породой сразу же в прискважинной зоне, а в глубь пласта поступает выделившаяся при реакции вода. Глубину обработки можно увеличить за счет снижения скорости реакции соляной кислоты с породой пласта.

В качестве замедлителей реакции используют большое количество водорастворимых химических реагентов (уксусная кислота, раствор  $\text{CaCl}_2$ , ацетон, полимеры, катионные ПАВ и др.), действие которых основано на учете различных физико-химических факторов.

Существенным недостатком таких композиций является все же незначительная степень снижения реакционной способности соляной кислоты и интенсивное разбавление их пластовой водой по ходу движения в наиболее обводненных дренированных каналах при отсутствии взаимодействия с карбонатами на значительном удалении от ствола скважины.

Некоторому повышению эффективности метода глубокой транспортировки солянокислотного раствора в пласт, сопряженному с замедлением его реакционной способности с карбонатной породой, способствует использование нефтекислотных эмульсий (НКЭ). Они представляют собой грубодисперсные обратные эмульсии, стабилизированные в той или иной степени природными эмульгаторами нефти, в зависимости от их количественного содержания в ней. Из-за практически нерегулируемой и низкой стабильности НКЭ, а также крупной дисперсности кислотной фазы, их глубокое проникновение в пласт, особенно по низкопроницаемым трещинам, проблематично. Глубину обработки регулируют, в основном, лишь количественным изменением соотношения нефти и кислоты. Но изолирующий эффект нефтяной пленки на части поровой поверхности горной породы по ходу движения НКЭ в пласте все же ограничивает скорость реакции соляной кислоты с карбонатами и способствует сохранению ее активности на большем удалении от ствола скважины, чем обычного солянокислотного раствора, в частности, при повышенных пластовых температурах.

Согласно, например, данным Н.А. Карташова (1977 г.), после вскрытия скв. 8 Осташковичского месторождения (БССР) кумулятивной перфорацией в среде глинистого бурового раствора не было получено притока нефти. После последовательного применения СКО, гидрокоструйного воздействия (ГПВ), двух СКО и ГПВ дебит скважины был доведен до 270 т/сут при  $K_{пр} = 33$  т/(сут·МПа), а после обработки НКЭ - до 540 т/сут при  $K_{пр} = 81$  т/(сут·МПа). Эти данные свидетельствуют о более глубоком проникновении НКЭ в ПЗП, которая ранее была кольматирована и в недостаточной степени сообщалась со стволом скважины.

Анализ результатов сравнительных промысловых исследова-



отношение  $k_1/k_2$ , устанавливали влияние обратной эмульсии на водопроницаемость кернов.

По приведенным авторами данным можно сделать следующие выводы.

1. Увеличение значений  $k_1$  приводило к росту количества закачиваемой в керна обратной эмульсии в прочих равных условиях.

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

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

А.М. Галыбин с соавторами [36] исследовали закупоривающие свойства более стабильной, чем в предыдущем случае, обратной эмульсии, приготовленной на основе нефти Ромашкинского месторождения 40–50 % и пресной воды 40–50 % с добавкой 2–2,5 % серной кислоты, на нефте- и водонасыщенных кернах Ромашкинского месторождения с исходной газопроницаемостью 0,23–1,03 мкм<sup>2</sup>. Эмульсия имела размер глобул 1–15 мкм и значения СНС через 1 мин покоя 30,5 дПа, а через 18 ч – 242 дПа.

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

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

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

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

Так, использование обратной эмульсии на основе нефти (40–50 %), пресной воды (50–60 %) с добавкой 2,5 % серной кислоты для ограничения притока подошвенной воды на 26–ти

скважинах ПО "Татнефть" обеспечило технологическую успешность проведенных операций на 72,3 %.

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

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

В ПО "Белоруснефть" использовали закачку обратной эмульсии на основе нефти Речицкого месторождения и пластовой минерализованной воды, стабилизированную 3-% ЭС-2, с объемным соотношением фаз 1:1 в целях постановки водоизоляционных экранов в добывающих скважинах [14].

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

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

Другим технологическим приемом, повышающим эффективность использования обратных эмульсий в качестве изоляционного материала, служит включение в состав внутренней фазы реагентов, обладающих определенной прочностью после разложения эмульсии.



Одним из первых таких составов были описанные В.А. Блажевичем с соавторами обратные эмульсии с внутренней фазой в виде цементного раствора.

Известно, что образование осадков при смешивании двух солей ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$ ) – это эффективный и селективный способ ограничения водопритоков. И.Ш. Кувандыковым (1979 г.) для более глубокой и избирательной доставки в пласт таких осадков предложено заключать реагирующие между собой соли внутри двух эмульсий, которые перед закачкой смешиваются и доставляются в зону пласта с последующим разложением эмульсии преимущественно в водоносных интервалах.

Один из недостатков этих способов – освобождение части дисперсионной среды или дисперсной фазы, которая легко размывается пластовыми флюидами, что не позволяет достичь эффекта полной изоляции во всем объеме проводящих каналов пласта.

Более предпочтительным и нашедшим промышленное применение является введение в состав обратных эмульсий компонентов, дающих при взаимном смешивании или контакте с пластовыми водами объемные гелеобразные или твердеющие составы. Например, анализ патентной литературы свидетельствует об использовании для этих целей в качестве водной фазы гипана, полиакриламида, олигоорганозтоксифлорсиланов, полиизоцианата "К", "АКОР-2", фенолформальдегидной смолы ОФ-1, меламина с формалином и других композиций. Для облегчения процесса гелеобразования в пластовых условиях в обратные эмульсии можно вводить деэмульгатор и соответствующий отвердитель.

Наиболее широкое распространение для ограничения водопритоков в нефтяных скважинах у нас в стране нашли обратные латекс-нефтяные эмульсии (ЛНЭ).

Синтетический латекс представляет собой прямую эмульсию углеводородных (углеводородонабухающих) олигомеров каучука с размером частиц 0,05–2 мкм (25–50 %) в водной среде, стабилизированную водорастворимыми ПАВ. Он коагулирует в водонерастворимую массу при контакте с минерализованными водами. Ввиду практически мгновенного течения данного процесса сам по себе латекс не нашел практического применения в качестве водоизоляционного материала и используется преимущественно для ликвидации катастрофических поглощений при бурении скважин.

Вначале в США, а в 1961 г. в СССР В.П. Гончаровым предложено использовать синтетический латекс в качестве дисперсной фазы обратных эмульсий. При этом образуется множественная эмульсия (см. рис. 1, г).

Проведенные им с соавторами исследования по оценке изо-

ляционных свойств ЛНЭ на основе нефти, топочного мазута в качестве эмульгатора и латекса марки СКС-50 ПГ, разбавленного пресной водой до содержания сухого остатка 30 %, свидетельствует о следующем.

Увеличение объемного содержания латекса в составе ЛНЭ до 50 % способствует снижению водопроницаемости насыпных моделей кернов (в %) до 94–100, 83–99,7 и 85 при значениях исходной проницаемости (в мкм<sup>2</sup>) 0,5–1, 1,5–3 и 3–6 соответственно.

Согласно лабораторным данным А.М. Хасаева с соавторами, использование ЛНЭ позволяет достигнуть закупорки моделей пластов с проницаемостью 6–6,5 мкм<sup>2</sup> на 80 % и более при водонасыщенности их всего 25 %.

Начиная с конца 70-х годов О.В. Поздеевым с соавторами на месторождениях ПО "Пермнефть" широко проводят промышленные работы по ограничению водопритоков добывающих скважин ЛНЭ, получаемыми на основе нефти, маслорастворимого ПАВ (эмультала) и латексов различных марок.

Этимися авторами показано, что ЛНЭ на основе асфальтено-смолистых нефтей и латексов СКС-30 ШХП или ДМВП-10Х с соотношением фаз от 70/30 до 50/50 соответственно при контакте с пластовыми водами превращается в объемный гелеобразный материал с высокими структурно-реологическими свойствами и адгезией к материалу горных пород. Однако время их гелеобразования при этом исчисляется часами. Дополнительное введение в состав таких ЛНЭ 1–3 % эмультала, обладающего высокими поверхностно-активными свойствами на жидкой границе раздела фаз, снижает их исходную вязкость и время объемного гелеобразования до нескольких минут. Температурный диапазон применения ЛНЭ такого состава не превышает 50 °С. Оптимальной схемой закачки ЛНЭ в скважину является следующая: буфер (нефть или пресная вода) – ЛНЭ – буфер – продавочная жидкость.

По данным О.В. Поздеева и В.М. Данилова наибольший суммарный прирост в добыче нефти 40 тыс. т получен на Падунском месторождении, где проведено 13 скважино-операций, из которых 9 успешных. Обводненность продукции скважин снизилась в среднем на 20 %, а дебит нефти увеличился с 10,6 до 20,4 т/сут. Например, содержание воды в скв. 302 Павловского месторождения уменьшилось на 98,7 до 10 %.

Дополнительная добыча нефти по остальным месторождениям составила 20 тыс. т в результате 20-ти скважино-операций.

Данные по влиянию технологических параметров и геологопромысловых условий на успешность работ представлены в табл. 66–67.

При этом три типа разрезов по степени вертикальной неод-



Таблица 65

Результаты глубокой обработки карбонатных пластов  
с использованием ОКЭ на месторождениях ПО "Татнефть"

Параметры	НГДУ "Ленингорскнефть"			НГДУ "Ямашнефть"	
	сква. 17914	сква. 26491	сква. 26500	сква. 7212	сква. 2547
Глубина подвески насоса, м	760	600	650	1262	1065
Динамический уровень, м	$\frac{720}{\text{Переливает}}$	$\frac{580}{\text{Переливает}}$	$\frac{592}{\text{На устье}}$	$\frac{940}{820}$	$\frac{960}{800}$
Дебит жидкости, м <sup>3</sup> /сут	$\frac{3,0}{7,0}$	$\frac{1,0}{4,0}$	$\frac{1,0}{4,0}$	$\frac{1,0}{3,9}$	$\frac{1,0}{2,0}$
Обводненность, %	$\frac{50}{16}$	$\frac{30}{20}$	$\frac{12}{10}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{10}{10}$

Примечание. В числителе - параметры до обработки, в знаменателе - после обработки.

Таблица 66

Влияние технологических факторов на успешность  
изоляционных работ с применением ЛНЭ

Тип коллектора	В целом по объёдинению	Марка латекса		Максимальное давление закачки, МПа		Расход ЛНЭ, м <sup>3</sup> /м	
		СКС-ЗОКГП	ДМВП-10Х	<15	>15	<0,4	>0,4
Карбонатный	$\frac{20}{35}$	$\frac{13}{30,8}$	$\frac{7}{42,9}$	$\frac{16}{37,5}$	$\frac{4}{25}$	$\frac{19}{31,6}$	$\frac{1}{100}$
Терригенный	$\frac{14}{71,4}$	$\frac{6}{66,7}$	$\frac{8}{62,5}$	$\frac{8}{75}$	$\frac{6}{50}$	$\frac{7}{57,1}$	$\frac{7}{57,1}$
В целом	$\frac{34}{50}$	$\frac{19}{42,1}$	$\frac{15}{53,3}$	$\frac{24}{50}$	$\frac{10}{40}$	$\frac{26}{38,5}$	$\frac{8}{62,5}$

Примечание. В числителе - всего операций, в знаменателе - успешность, %.

нородности нефтенасыщенных толщин и особенностям перфорации включали: I тип - однородную нефтенасыщенную толщу терригенного коллектора со сплошной перфорацией (5-8 м); II тип - нефтенасыщенную толщу карбонатного коллектора, состоящую из чередования проницаемых и плотных прослоев со сплошной перфорацией (20-50 м); III тип - нефтенасыщенную толщу в терригенном и карбонатном коллекторе, состоящую из

Таблица 67

Эффективность изоляционных работ ЛНЭ в различных  
геолого-промысловых условиях

Тип коллектора	Плотность изолируемой воды, кг/м <sup>3</sup>		Обводненность до ремонта, %		Тип разреза		
	>1170	<1170	<98	>98	I	II	III
Карбонатный	$\frac{2}{0}$	$\frac{18}{38,9}$	$\frac{11}{36,4}$	$\frac{9}{33,3}$		$\frac{11}{18,1}$	$\frac{7}{57,1}$
Терригенный	$\frac{7}{85,7}$	$\frac{7}{57,1}$	$\frac{10}{80}$	$\frac{4}{25}$	$\frac{8}{62,5}$		$\frac{6}{50}$
В целом	$\frac{9}{66,7}$	$\frac{25}{44}$	$\frac{21}{57,1}$	$\frac{13}{30,8}$	$\frac{8}{62,5}$	$\frac{11}{18,1}$	$\frac{13}{53,8}$

Примечание. В числителе - всего операций, в знаменателе - успешность, %.

чередования проницаемых и плотных прослоев с выборочной перфорацией.

По результатам проведенного анализа предлагается изоляционные работы с использованием ЛНЭ проводить независимо от типа коллектора, динамики обводнения, минерализации пластовой воды. В терригенном коллекторе различной расчлененности ограничение водопритокков наиболее эффективно до полного обводнения продукции скважин и перевода их в бездействующий фонд. При выборе объектов в карбонатном коллекторе предпочтение следует отдавать тем скважинам, где больше расчлененность и проведена выборочная перфорация независимо от степени обводненности продукции. Расход ЛНЭ должен быть не менее 0,4 м<sup>3</sup> на 1 м перфорированной толщины пласта. Вязкость эмульсии должна соответствовать приемистости скважин.

Объем продажной жидкости должен быть таким, чтобы в призабойную зону вошла буферная жидкость в количестве 0,3-0,5 м<sup>3</sup>.

Таким образом, учитывая широкий и регулируемый спектр плотности, термостабильности, структурно-реологических свойств обратных эмульсий, а также возможность химического комбинирования их фаз следует отнести как сами эмульсии, так и составы на их основе к перспективному виду водоизолирующих композиций.



Внешняя среда обратных эмульсий представлена нефтью или ее продуктами. Поэтому охранные мероприятия при работе с такими системами в основном не отличаются от мероприятий при работе с нефтью.

#### Противопожарные мероприятия

Установку по приготовлению обратных эмульсий следует считать пожароопасным объектом. Для обеспечения пожарной безопасности, помимо соблюдения установленных противопожарных норм разрывов, территория установки должна иметь сточную канализацию, обваловку и грозозащиту. Освещение территории в темное время суток должны осуществлять светильниками, установленными за пределами обвалований.

Резервуары установки, в которых хранятся углеводородный компонент и готовая эмульсия, а также резервуар-смеситель, должны быть герметичными и оборудованы дыхательными клапанами или вытяжными трубами с огневыми преградителями. Кроме этого, резервуары оборудуют металлическими лестницами, площадками, уровнями. Лестницы, переходы и площадки ограждают перилами высотой не менее 1 м.

Ремонты, связанные со сварочными и огневыми работами, проводят по согласованию с пожарной охраной. При обслуживании и ремонте резервуаров применяют только переносные светильники во взрывозащищенном исполнении и напряжением не выше 12 В.

Для обеспечения процесса приготовления обратных эмульсий в зимний период резервуары установки снабжены паронагревателями. Температура углеводородной среды и обратной эмульсии (на стадии приготовления и в готовом виде) должна быть на уровне 15–30 °С. На границе территории установки и подъездах к ней вывешивают плакаты: "Огнеопасно", "Не курить". На установке должна быть инструкция о мерах пожарной безопасности, включающая вопросы пожарной безопасности, правила поведения обслуживающего персонала при обслуживании установки и в случае возникновения пожара.

Насосная группа установки должна удовлетворять требованиям, предусмотренным действующими "Противопожарными техническими условиями строительного проектирования предприятий нефтедобывающей промышленности". Электрооборудование насосов должно быть во взрывозащищенном исполнении.

Автоцистерны для перевозки обратных эмульсий оборудуют аналогично автоцистернам для перевозки нефти. Автоцистерны и насосные агрегаты устанавливают на расстоянии не менее 25 м от устья скважины, а кабины машин должны быть обращены в

противоположную сторону от скважины. После соединения насосов с устьевой арматурой нагнетательный трубопровод опрессовывают водой на полтора-два кратное давление от ожидаемого рабочего при закачке обратной эмульсии. При ведении процесса закачки не допускается нахождение людей возле устья скважины и у нагнетательного трубопровода. Запрещается осуществлять закачку обратной эмульсии при наличии пропусков в соединениях нагнетательного трубопровода и соединениях запорной арматуры скважины.

#### Охрана труда и природы

Обратные эмульсии, как чистая нефть и ее продукты, при несоблюдении правил гигиены труда и техники безопасности могут оказать вредное влияние на организм человека и окружающую среду. При попадании на спецодежду, оборудование и территорию обратные эмульсии вызывают повышенное загрязнение. Непосредственный контакт эмульсий с кожей может вызвать ее сухость, иногда слабое покраснение и шелушение, т.е. все те же последствия, которые вызываются при контакте с нефтью и ее продуктами. Поэтому и принимаемые обязательные профилактические меры по защите организма так же аналогичны: спецодежда для нефтяников, фартуки нефтезащитные, рукавицы, покрытые нитрильным каучуком, специальные кирзовые сапоги. Для мытья рук применяют специальное мыло ДНС-АК. Кроме этого рекомендуется защищать кожу рук перед началом работ специальными пастами (табл. 68).

Прежде чем поднимать подъемное оборудование из скважины, заполненной обратной эмульсией, необходимо принять меры по обеспечению слива эмульсии из НКТ. Подъем НКТ, заполненных обратной эмульсией, как и любой скважинной жидкостью, запрещается. Для предотвращения загрязнения рабочих обратной эмульсией с поверхности НКТ необходимо применять устройство по очистке поверхности труб. Данное механическое устройство (рис. 59) позволяет очищать поверхность НКТ на скважинах, оборудованных ЭЦН и ШГН, а также фонтанных и нагнетательных. Конструкция устройства позволяет очищать НКТ и кабель без снижения скорости подъема. Кроме того, устройство предотвращает случайное падение в скважину посторонних предметов. Корпус 1 устройства имеет вид беличьего колеса. Верхнее и нижнее основания выполнены в форме дисков с отверстиями и боковым вырезом, аналогичным вырезу в спайдере АПР.

Нижним основанием корпус монтируют к фланцу устья скважины. На верхнее основание крепится ключ АПР, причем боковой вырез спайдера АПР совмещается с боковым вырезом устройства. Скребок 2 в процессе подъема НКТ 3 свободно перемещается в вертикальной плоскости между верхним и нижним основаниями корпуса 1, а также поворачивается вокруг НКТ по направлению размещения кабеля 4 на трубах. Основание скребка состоит из



**Таблица 68**  
Компонентный состав паст и мазей для защиты кожного покрова  
от воздействия составов на углеводородной основе

Компонент	ПМ-1	Мазь Сели- ско- го	ИЭР-1	Мико- лан	Исче- заю- щий крем	Биоло- гиче- ские перчат- ки	Неви- димые пер- чатки	Паста Шелю- женко (фура- цилино- вая)
Желатин	2	1,9	-	-	-	-	-	-
Крахмал	14,1	14,1	-	-	-	-	-	-
Мыло натрие- вое	-	-	12	10	24	-	-	-
Глицерин	12,6	14,1	10	-	10	19,7	11,7	4,34
Глина белая	10,1	-	40	-	7,5	-	7,8	-
Тальк	8,1	21,1	-	-	7,0	-	7,8	10,84
Масло рас- тительное	7,5	9,4	-	-	7,5	-	-	0,81
Бензойная, салициловая или борная кислота	0,3	1,9	-	-	-	-	-	0,33
Спирт этиловый	1,7	-	-	-	-	58,7	-	1,3
Ланолин безводный	-	-	-	10	-	-	-	-
Каолин	-	-	-	30	-	-	-	10,84
Казеин	-	-	-	-	-	19,7	-	-
Аммиак 25%	-	-	-	-	-	1,9	-	-
КМЦ	-	-	-	-	-	-	4	-
Фурацилин	-	-	-	-	-	-	-	0,02
Салициловая кислота	-	-	-	-	-	-	-	0,54
Натриевая КМЦ	-	-	-	-	-	-	-	2,17
Бензальдегид	-	-	-	-	-	-	-	0,11
Вода	43,6	37,5	38	50	44	-	68,7	68,7

двух шарнирно-соединенных половин и выполняется в двух модификациях: с двумя отверстиями – для работы на скважинах, оборудованных ЭЦН; с одним центральным отверстием – для работы с ШГН.

Проходное отверстие в основании скребка выполнено в виде усеченного конуса, что обеспечивает безударное прохождение муфт НКТ диаметром 60–73 мм и свободный пропуск крепежных поясов через резиновый очистительный элемент. Специальные выступы между отверстиями скребка придают крепежным поясам форму и направление для прохождения через очистительный элемент. Подъем насоса и последующий спуск НКТ в скважину осуществляют без скребка. Резиновый очистительный элемент

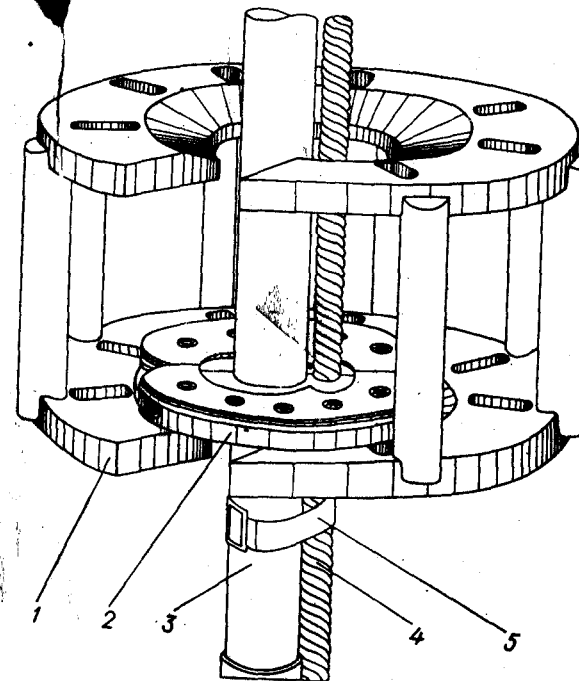


Рис. 59. Устройство для очистки НКТ от скважинной жидкости

крепят к основанию скребка прижимными полукольцами с помощью болтов. По мере износа очистительный элемент скребка заменяют новым. Устройство имеет габаритные размеры 388х200 мм и массу 38 кг.

Разливы обратной эмульсии, как и нефти, по поверхности земли и на рабочем месте недопустимы. При случайных образованиях разливов, их засыпают сухим песком и удаляют.

Запрещается применять и хранить обратную эмульсию с использованием земляных амбаров. Все остатки использованной и неиспользованной эмульсии отправляются на установку по приготовлению для последующей регенерации.

В заключение следует отметить, что задача сохранения, восстановления и улучшения коллекторских свойств продуктивных пластов при заканчивании скважин строительством и на протяжении всего их эксплуатационного периода является составной частью главной проблемы нефтедобывающей отрасли – повышение нефтеотдачи пластов.



Однако эти технологические процессы наиболее эффективны для низкопроницаемых пластов с невысокими пластовыми давлениями и температурой.

Для многослойных сложнопостроенных залежей, согласно расчетам Ю.А. Балакирова и И.В. Кривоносова, повторные кислотные обработки будут высокоэффективными лишь в том случае, если они будут способствовать расширению толщины зоны, подвергнувшейся воздействию при предыдущей обработке, для любой глубины проникновения кислоты.

Этими авторами еще в начале 70-х годов предложен способ попеременной закачки порций раствора соляной кислоты (8–10 м<sup>3</sup>) и высоковязких "пробок" технологических жидкостей (1 м<sup>3</sup>), который широко применяют в нефтепромысловой практике. В качестве технологических жидкостей при этом используют 3–5%-ные растворы карбоксиметилцеллюлозы или технических лигносульфонатов, загущенных хлористым натрием до 500–700 МПа·с, высоковязкие нефти. Последующие порции кислоты и "пробки" увеличиваются в объеме на 20–25 % по сравнению с предыдущим. Последнюю порцию кислоты продавливают в глубь пласта водой. Технологическая успешность таких обработок по данным ряда авторов составляет 45–60 %.

В настоящее время методы, основанные на предварительном блокировании наиболее проницаемых зон каверн, трещин химическими составами с последующей закачкой кислоты в менее проницаемые толщины пласта, особенно на поздней стадии разработки месторождений, являются наиболее перспективными.

В отечественной практике нефтедобычи для этих целей также применяют растворы полиэтилена низкого давления в нефти, полиолефинов или высокоокисленного битума в нефти и некоторые другие [28]. Для приготовления таких рабочих жидкостей требуются значительные энергетические затраты на разогрев компонентов и их растворение в нефти, что увеличивает пожароопасность проводимых мероприятий. Растворы полиолефинов в нефти эффективны при пластовых температурах 80–130 °С, а успешность проводимых с их использованием обработок, например, в ПО "Грознефть", составляет около 60 %.

Кроме того, неизбирательная высокая проницаемость нефтяных или водных растворов полимеров в ПЗП не способствует полному решению поставленной цели: подключению в работу всей перфорированной толщины пласта. Не оценена в полной мере и возможность отрицательного влияния ряда составов на процесс подготовки нефти и качество нефтепродуктов, получаемых из нее, при выносе блокирующих материалов из пласта в скважину и смешении с пластовым флюидом.

За рубежом в качестве блокирующих материалов для подобных целей используют песок, пересыщенные растворы поваренной соли, загущенные гуаровой смолой, водные растворы синте-

тических полимеров и биополимеров, катионные ПАВ и некоторые другие высоковязкие составы на водной основе [4]. Особенно эффективны данные виды обработок при попеременной многократной закачке загущенной буферной жидкости и кислотного раствора. По зарубежным данным дебиты в скважинах в результате этого возрастают в 2–3 раза.

Г.И. Шеломенцевым с соавторами показано, что проведение поинтервальных кислотных обработок с чередованием буферных пробок из 1,5%-го раствора полиакриламида и 23%-го HCl-го позволило достичь успешности СКО на 50% при обводненности продукции скважин менее 80 % и 14 % – при обводненности более 80 %. Аналогичные данные содержатся в работах других авторов. Очевидно, что водорастворимые буферные жидкости в методах СКО менее приемлемы, чем углеводородные, ввиду их разжижения по мере продвижения по стволу скважины и пласту. В то же время это свидетельствует о перспективности выбора таких методов СКО, при которых бы буферная жидкость выполняла одновременно роль не только временного тампонажного материала, но и избирательного и долговременного изоляционного материала, не растворимого в пластовой воде.

Анализ приведенных ранее данных и знание технологических обратных эмульсий позволили заключить, что они могут выступать в роли временно- и избирательно-блокирующего материала при проведении НКО трещиноватых карбонатных коллекторов.

Кроме того, обратные эмульсии характеризуются инертностью к кислотным растворам, что исключает необходимость использования между ними и кислотой буферной жидкости.

Ввиду наличия в их составе ПАВ такие эмульсии будут обладать способностью к полному объемному заполнению высокопроницаемых интервалов пласта за счет повышенной адгезии к материалу горных пород.

Вместе с тем закупоривающее действие обычной обратной эмульсии – это кратковременный фактор. Будучи термодинамически нестабильной системой, обратная эмульсия по истечении определенного времени разрушается на две фазы (водную и углеводородную), после чего нефть в скважину может свободно поступать как из низко-, так и из высокопроницаемых интервалов пласта.

В целях обоснования эффективности применения обратных эмульсий в методах направленной кислотной обработки ПЗП О.Ф. Мартынцевым с соавторами проведены исследования на модели пласта, состоящей из карбонатной породы (мрамор) с трещиновато-порово-каверновой емкостью. Связанная вода занимала, в основном, поровую, а нефть – трещиновато-каверновую часть. Модель представляла два соединенных параллельно изолированных элемента с общей входной и выходной камерами. Соотношение проницаемостей составляющих элементов равня-



1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение.- Л.: Химия, 1981.
2. Влияние буровых растворов на проницаемость трещиноватых пород.- М.: изд. ВНИИОЭНГ, 1985.
3. Влияние вязкости углеводородной среды и объемного соотношения на свойства обратных эмульсий/ В.Н. Глущенко, М.Ш. Кендис, Т.Е. Вакуленко, Г.А. Орлов// Нефтяное хозяйство.- 1985.- № 7.- С. 45-48.
4. Глазова В.М., Трахман Г.И. Совершенствование методов интенсификации притока нефти к забою скважин путем кислотных обработок.- ВНИИОЭНГ, 1985.
5. Глущенко В.Н., Кендис М.Ш., Орлов Г.А. Влияние объемного содержания фаз на свойства обратных эмульсий// Нефть и газ. пром-сть.- 1985.- № 2.- С. 35-38.
6. Глущенко В.Н., Орлов Г.А., Королев И.П. Глушение скважин обратными эмульсиями// Нефть и газ. пром-сть.- 1985.- № 4.- С. 33-36.
7. Глущенко В.Н., Орлов Г.А., Мусабилов М.Х. Исследование фильтратов обратных эмульсий, стабилизированных ЭС-2// Нефть и газ. пром-сть.- 1987.- № 2.- С. 40-42.
8. Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г. Состав и свойства буровых агентов (пенообразующих жидкостей)/ Пер. с англ.- М.: Недра, 1985.
9. Зарипов С.З., Шейнцвит Л.И., Мердяшев В.И. Применение жидкостей для задавливания скважин при их ремонте.- М.: изд. ВНИИОЭНГ, 1985.
10. Использование обратных эмульсий в добыче нефти/ Г.А. Орлов, М.Ш. Кендис, В.Н. Глущенко, Б.А. Лерман.- М.: изд. ВНИИОЭНГ, 1986.
11. Исследование составов обратной эмульсии, обеспечивающей обводнение призабойной зоны пласта в процессе глушения и текущего ремонта скважин/ Орлов Г.А., Мусабилов М.Х., Давыдова А.И. и др.// Нефтяное хозяйство.- 1985.- № 9.- С. 51-54.
12. Ковалева Л.А., Галля Н.Н. Снижение фильтруемости рабочей жидкости в призабойную зону пласта при глушении скважин.- М.: изд. ВНИИОЭНГ, 1985.
13. Комиссаров А.И., Моллаев Р.Х., Яровой В.А. Интенсификация добычи нефти из глубокозалегающих трещиноватых коллекторов.- М.: изд. ВНИИОЭНГ, 1985.
14. Мартынцив О.Ф., Кляровский Г.В., Парахин Б.Г. Совершенствование разработки нефтяных залежей с карбонатными коллекторами// Нефть и газ. пром-сть.- 1986.- № 4.- С. 31-33.
15. Опыт и перспективы использования обратных эмульсий для глушения скважин/ И.П. Королев, В.Н. Глущенко, М.Ш. Кендис, Г.А. Орлов// Нефтяное хозяйство.- 1986.- № 10.- С. 59-62.
16. Орлов И.П., Червак Б.А. Об интенсификации притока в трещинных коллекторах.- М.: ВНИИОЭНГ, 1985.- С. 20-21.
17. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин/ Н.М. Шенников, Л.М. Гурвич, И.Г. Булина и др.- М.: Недра, 1988.
18. Промышленные испытания инвертного эмульсионного бурового раствора эмульжел/ В.Д. Ягодин, Н.М. Касьянов, Л.К. Мухин и др.- М.: ВНИИОЭНГ, 1985.
19. Результаты опытно-промышленных испытаний гидрофобно-эмульсионных растворов на предприятиях ВПО Каспморнефтегазпром/ А.Б. Сулейманов, К.К. Мамедов, Э.Е. Каневский, Э.А. Шахзадян.- М.: изд. ВНИИОЭНГ, 1985.
20. Рылов Н.И., Захарова Г.И. Заканчивание скважин в терригенных отложениях.- М.: изд. ВНИИОЭНГ, 1987.
21. Совершенствование буровых растворов в США.- М.: изд. ВНИИОЭНГ, 1986.
22. Строительство нефтяных скважин в Западной Сибири/ В.И. Белов, П.В. Емельянов и др.- М.: изд. ВНИИОЭНГ, 1985.
23. Токунов В.И., Хейфец И.Б. Гидрофобно-эмульсионные растворы.- М.: Недра, 1983.