УДК 661.185:622.32

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНЫХ ЗОН

[1]Меркулов В.В., [1]Мантлер С.Н., [2]Меркулова Е.В., [3]Макаев Т.С., [4]Гермашев В.Г.

[1]РГП «Карагандинский государственный индустриальный университет», Темиртау, e-mail: smart-61@mail.ru;
[2]КГУ «Первый темиртауский классический лицей», Темиртау, e-mail: lena.alive@mail.ru;
[3]ТОО «Карагандинский завод комплексных сплавов», Караганда, e-mail: talgat.makayev@gmail.com;
[4]НП ОАО «СинтезПАВ», Шебекино, e-mail: germashev@mail.ru

Выполнены исследования фазовых состояний смесей водной и углеводородной фаз в присутствии бинарных или квазибинарных смесей поверхностно – активных веществ с регулярно варьируемым гидрофильно-липофильным балансом. Проведена классификация этих состояний по Винзору. Смоделированы пластовые условия для оценки поведения микроэмульсий в нефтеносном коллекторе.

Ключевые слова: призабойная зона, смеси ПАВ, микроэмульсия, нефтяной пласт, фазовое равновесие, липофильный и гидрофобный барьер

THEORETICAL BASES OF WORKING OUT OF COMPOSITE SURFACTANTS FOR TREATMENT BOTTOM-HOLE ZONES

[1]Merkulov V.V., [1]Mantler S.N., [2]Merkulova E.V., [3]Makaev T.S., [4]Germashev V.G.

[1]RSE «Karaganda State Industrial University», Temirtau, e-mail: smart-61@mail.ru;
[2]MPI «The first Temirtau Classic Lyceum», Temirtau, e-mail: lena.alive@mail.ru;
[3]LLP «Karaganda factory complex alloys», Karaganda, e-mail: talgat.makayev@gmail.com;
[4]S&P JSC «SintezPAV», Shebekino, e-mail: germashev@mail.ru

There are worked out the studies of the phase state of the mixture of water and hydrocarbon phases in the presence of binary or quasi-binary mixtures of surface – active substances on a regular basis with a variable hydrophilic-lipophilic balance. There is given a classification of these states at Windsor. Reservoir conditions are simulated to assess the conduct of microemulsions in the oil reservoir.

Keywords: bottom-hole zone, surfactant mixtures, microemulsion, oil reservoir, phase equilibria, lipophilic and hydrophobic barrier

В процессе разработки нефтяных месторождений призабойные зоны пластов (ПЗП) несут основную нагрузку по транспорту пластовых жидкостей (нефть, пластовые и нагнетаемые воды) к добывающим скважинам и нагнетаемых (вытесняющих) жидкостей вглубь пласта от нагнетательных скважин. В связи с этим от состояния ПЗП во многом зависят как темпы добычи нефти, так и текущая и конечная нефтеотдача пластов.

В настоящее время накоплен значительный опыт воздействия на ПЗП различными методами (гидродинамический разрыв пласта, тепловые и волновые воздействия, физико-химические воздействия и другие). Использование того или другого метода зависит от конкретных условий и характера проблем возникающих в ПЗП. Вследствие локальности воздействий предвидится возможность и экономическая целесообразность сочетания различных методов. С точки зрения потенциала модернизации, универсальности и эффективности наибольшей перспективой развития обладают физико-химические методы воздействия на ПЗП. Среди них особое место принадлежит методам с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ), так как проблемы регулирования состояния ПЗП и практически всех основных процессов в добыче нефти связаны с поверхностными и капиллярными явлениями, как во всем пласте, так и в данной ПЗП. Положительная роль ПАВ просматривается в сочетании как с различными физико-химическими, так и с другими методами воздействия на ПЗП.

В конце прошлого века в направлении воздействия на ПЗП в нефтяной промышленности было проведено множество исследований и промысловых экспериментов. Была показана перспективность метода обработок призабойных зон (ОПЗ) пластов как для интенсификации добычи нефти, так и для повышения нефтеотдачи нефтяных коллекторов. На этот же период приходится начало разработок по системному воздействию на ПЗП нагнетательных и добывающих скважин с целью существенного повышения нефтеотдачи пластов. Эта

идея является экономически приемлемой альтернативой другим методам повышения нефтеотдачи, осуществление которых сдерживается их высокой затратностью.

Теоретический анализ

Постановку вопроса о целесообразности использования ПАВ в нефтяной промышленности в СССР принято относить к началу второй половины 20-го века, после соответствующего прогноза одного из основоположников науки о коллоидах, поверхностных явлениях и ПАВ П.А. Ребиндера на одном из тематических межотраслевых совещаний. Начало исследований в этой области принадлежит энтузиасту идеи Г.А. Бабаляну с сотрудниками [1-6]. Срочность стоящих задач в проблеме повышения нефтеотдачи пластов привели эту группу исследователей по пути «наименьшего сопротивления» к предложению использования для заводнения пластов водорастворимых неионогенных ПАВ – оксиэтилированных алкилфенолов ОП-10. Промысловый опыт использования этого метода показал противоречивые результаты [1], которые не укладываются в рамки различий пластовых условий. Однако, практически во всех случаях постоянно положительным результатом считалось значительное повышение приемистости нагнетательных скважин.

Дополнительные исследования показали, что при нагнетании в пласт слабоконцентрированных растворов ПАВ работа по отмыванию нефти осуществляется в основном в призабойных зонах нагнетательной скважины. По мере движения потока в глубь пласта, концентрация ПАВ в нем снижается, межфазное натяжение на поверхности контакта раствора с нефтью растет и положительный эффект действия ПАВ падает. Необходимо еще отметить, что применяемые неионогенные ПАВ являлись смесью полимергомологов и имели широкое распределение (шире Пуассоновского) по содержанию групп окиси этилена в молекуле и величине углеводородного радикала, гидрофильно-липофильному балансу (ГЛБ).

Растворимость и адсорбция неионогенных ПАВ вообще, а гомологов с малым ГЛБ особенно, сильно зависит от температуры раствора и минерализации (с ростом температуры и концентрации минеральных солей растворимость снижается, а адсорбция увеличивается). По мере продвижения потока вглубь пласта от призабойной зоны его температура растет, а минерализация чаще всего повышается. При этом в первую очередь из потока адсорбируется на уже отмытой поверхности гомологи с низким и средним ГЛБ, а оставшиеся гомологи с длинной полиоксиэтиленовой цепью (сверхвысокие ГЛБ) имеют низкую поверхностную активность. Это явление часто не учитывают при определении и интерпретации адсорбции и поверхностной (межфазной) активности. Наблюдавшиеся эффекты повышения приемистости нагнетательных скважин при заводнении малоконцентрированными растворами неионогенных ПАВ в таких условиях нельзя относить к безусловно положительным явлениям, так как эти эффекты могут быть следствием прорыва узких потоков к добывающим скважинам с нарастанием неравномерности фронта фильтрации. Вероятно, это и имело место в случаях отрицательных эффектов заводнения пластов.

Эти предложения были основаны на множестве детальных лабораторных исследований процесса вытеснения нефти из минеральных пористых сред водными растворами ПАВ и других компонентов, в результате которых был получен ряд безразмерных эмпирических соотношений между параметрами свойств пласта, нефти и вытесняющей жидкости, отраженный в формулах 1 – 3 [1, 2]:

$$K = \frac{\eta_H u}{\phi\sigma} \quad (1)$$

$$B = \frac{(\rho_z - \rho_x) g}{\phi\sigma} \quad (2)$$

$$M = \frac{R_B \eta_H}{R_H \eta_B} \quad (3)$$

где K – капиллярное число; B – число Бонда; M – отношение подвижностей; $\eta_в$ и $\eta_н$ – вязкость вытесняющей жидкости (воды) и нефти; $\rho_в$ и $\rho_н$ – плотность вытесняющей жидкости и нефти; $R_в$ и $R_н$ – фазовая проницаемость пористой среды (коллектор, модель, керн) по воде и нефти; u – линейная скорость вытесняющего потока; φ – пористость среды; g – ускорение свободного падения; σ – межфазное натяжение на границе вода – нефть.

Установлено, что в условиях обычного заводнения насыпных нефте-водонасыщенных моделей, где коэффициент вытеснения нефти составляет 50–60 %, величины K и B составляют значения порядка 10^{-6} и величина $M > 1$, а практически полное вытеснение нефти наблюдается при достижении значений величин K и B более 10^{-2} и $M \leq 1$ [2, 3]. Это достигается глубоким снижением межфазного натяжения на границе «нефть – вытесняющая жидкость» до величины 10^{-2}-10^{-4} мН/м с загущением вытесняющей жидкости до вязкости равной или превы-

шающей вязкость нефти в пластовых условиях (или в модельных экспериментальных условиях).

В приведенных выше соотношениях не видно учета параметров взаимодействия вытесняющей жидкости и нефти с поверхностью породы пласта. Но это можно видеть из известного уравнения смачивания Дюпре-Юнга, которое для системы «вытесняющая жидкость (в) – нефть (н) – пластовая порода (п)» можно записать в виде уравнения 4:

$$W = \sigma_{в/н}(1-\cos\theta) = \sigma_{в/н} + \sigma_{в/п} - \sigma_{н/п} \quad (4)$$

где W – работа адгезии; $\sigma_{в/п}$, $\sigma_{н/п}$ и $\sigma_{в/н}$ – межфазное натяжение (свободная межфазная энергия) на границах контактов «вытесняющая жидкость – порода», «нефть – порода» и «вытесняющая жидкость – нефть»; θ – краевой угол смачивания.

Из уравнения (4) видно, что работа адгезии стремится к нулю (самодиспергирование, отмывание нефти) при сильном снижении межфазной энергии не только на контакте вытесняющей жидкости с нефтью, но и с породой. То есть для полного отделения нефти от удерживающей поверхности вытесняющая жидкость должна гидрофилизировать поверхность пор коллектора. Польза гидрофилизации состоит еще и в том, что в тонком поровом пространстве гидрофильного коллектора подвижность водной фазы затруднена за счет гидратационного поверхностного слоя, а подвижность нефти облегчается в силу эффекта «скольжения». Это в неявном виде можно видеть в соотношении (3).

Указанные соображения приводят к мысли о возможности создания в поровом пространстве условий однородности по фазовой проницаемости вытесняющей жидкости, нефти и пластовой воды [1]. Практически это удается осуществить на ограниченном по размеру участке пласта при заводнении путем организации достаточного по размеру фронта (оторочка), содержащего концентрированную систему специально подобранных ПАВ [4-8]. Вначале это делалось с использованием, так называемых, мицеллярных растворов на основе водомаслорастворимых нефтяных сульфонатов.

Наиболее эффективные мицеллярные растворы содержат равные объемы водной и углеводородной фаз. Это так называемые среднефазные составы третьего типа по Винзору [1] на диаграммах равновесных фазовых расслоений углеводородных смесей, содержащих ПАВ (в зависимости от значимого варьируемого параметра условий). Внутренняя структура таких систем, называемых еще микроэмульсиями (МЭ), имеет слоистый биконтинуальный характер, в котором слои воды и углеводорода разделены монослоями ПАВ, ориентированными полярной группой в водный слой, а олеофильным радикалом в углеводородный слой. Эта структура характерна для межфазных границ с практически нулевой межфазной свободной энергией (межфазное натяжение). Если получить такую микроэмульсию отдельно, привести ее в контакт с нефтью или водой, то эти контакты самодиспергируются и размываются, но не сразу, а через небольшой период времени, за который ухитряются измерить межфазное натяжение, которое оказывается в пределах 10^{-2}–10^{-4} мН/м.

В ряде научных работ описывалось, что при использовании прямых и обратных микроэмульсий на насыпных кварцевых моделях нефтеводонасыщенных сред в прозрачных трубках длиной 0,5 м наблюдалась удивительная четкость границ фронта вытеснения и водонефтяного вала со стороны вытесняющей жидкости даже в случае специального формирования неоднородного (включая и слоистую неоднородность) порового пространства модели. Этот эффект можно объяснить только тем, что размыванию границы фронта вытеснения препятствует явление образования макроэмульсий при смешении микроэмульсий с водой и нефтью в расширениях порового пространства. В стесненном пространстве такие эмульсии обладают повышенной вязкостью вследствие запаздывания наступлений равновесных состояний. Это кратковременно существующие эмульсии, но этих кратковременных эффектов, по-видимому, бывает достаточно для предотвращения размывания фронта фильтрации.

Целесообразность использования композиций ПАВ для интенсификации добычи нефти (обычно ОПЗ) и повышения нефтеотдачи пластов обусловлена тем, что предложенные сначала высокоэффективные технологии были основаны и отрабатывались на основе использования нефтяных сульфонатов, которые пригодны только для некоторых узких пределов пластовых условий и обладают довольно узким потенциалом варьирования их свойств.

Принцип подхода к созданию композиционных ПАВ становится на первый взгляд очевидным, если учесть, что ультранизкое межфазное натяжение на контакте воды с углеводородами с образованием микроэмульсионных фаз (взаимосвязанные явления) определяется гидрофильно-липофильным балансом молекулы ПАВ [10]. При некоторой значащей величине и строении

углеводородной части и гидрофильности (сольватирующей способности) полярных групп молекул ПАВ такой подход приемлем и для выбора компонентов композиций.

Для смесей ПАВ действует принцип аддитивности ГЛБ входящих в них компонентов. Однако в настоящее время параметр ГЛБ можно использовать только в качестве характеристики состава и строения молекулы ПАВ. Для композиционных систем его можно использовать ориентировочно, так как в условиях применения имеют место сложные межмолекулярные взаимодействия молекул ПАВ как друг с другом, так и с другими компонентами растворов (смесей) [6, 9], которые далеко не всегда удается учитывать. В связи с этим при разработке композиционных ПАВ всегда велика доля эмпиризма, с помощью которого требуется проверка и доказательство того или иного подхода.

Как можно видеть из вышеизложенного, к настоящему времени по вопросам интенсификации добычи нефти с применением ПАВ имеется значительный теоретический и практический задел, но также имеется еще и потенциал его расширения и совершенствования, что, в основном, связано со сложностью и разнообразием условий добычи нефти.

Для месторождений нефти Республики Казахстан с учетом сложности их геолого-физикохимических условий это особенно важно. Наиболее перспективным подходом для создания композиционных ПАВ адресного направления является учет проводимых исследований и опытных работ на каждом из выбираемых объектов, что обеспечит успешность и экономическую эффективность затрат.

Целью данной работы было исследование функциональных характеристик и закономерностей воздействия ПАВ на водонасыщенные пористые среды для оценки возможностей их применения в процессах нефтедобычи.

Материалы и методы исследования

Как показано в предыдущем разделе, наиболее приемлемой методической основой подбора композиционных ПАВ для ОПЗ является оценка фазового состояния систем «вода-углеводород-ПАВ» при достаточно большом содержании ПАВ. Другие методы (инструментальные и модельные) являются либо иллюстрирующими, либо направлены на выявление особенностей и свойств составов на основе подобранных композиционных ПАВ.

Вопросы составления композиционных ПАВ для нейтральных составов хорошо известны и изучены. Менее известны и недостаточно изучены композиционные ПАВ для щелочных и солянокислых составов, которые представляются наиболее интересными и важными для технологий воздействия на ПЗП. Как было упомянуто в предыдущих разделах, попытки получения и использования (причем довольно успешного) кислотных составов на основе композиционных ПАВ были и ранее, но в них использовались композиции, предназначенные для обычных нейтральных ОПЗ. Поэтому при получении кислых составов приходилось использовать большую дозировку содетергентов (спирт, ацетон и др.) [9], что усложняло технологию, приводило к повышению затратности ОПЗ и, по-видимому, обеспечивало только часть потенциала возможных положительных эффектов от воздействия на ОПЗ кислот и ПАВ.

В настоящей работе ставилась цель получения специальных композиционных ПАВ для щелочного воздействия, и компоненты композиционных ПАВ выбраны в связи с этим (но с учетом доступности, конечно):

– неионогенные с анионными для щелочных составов;

– неионогенные с катионными для кислых составов.

Неионогенные ПАВ с различной степенью оксиэтилирования, на первый взгляд, должны быть пригодными для получения и тех, и других составов, но, как будет показано, их лучше использовать в качестве компонентов в композициях с анионными и катионными ПАВ.

Результаты исследования и их обсуждение

Фазовое состояние смесей «дизельное топливо /водная фаза» в присутствии неионогенных ПАВ (АФ 9-n). Все неионогенные ПАВ типа оксиэтилированных алкилфенолов (Неонолы АФ 9-n) представляют собой смеси полимергомологов, где n показывает среднее содержание групп окиси этилена в молекуле.

В [1] было показано, что в смесях «вода-углеводород-ПАВ», происходит перераспределение гомологов между фазами таким образом, что в углеводородную фазу уходят гомологи с низкой степенью оксиэтилирования (n_i от 0 до 7), а в водную фазу – с высокой ($n_i > 7$).

Если образуется среднефазная микроэмульсия (мезофаза), то в ней концентрируется узкая фракция этоксилатов ($n_i = 5 – 9$). Даже для водомаслорастворимых неионогенных ПАВ микроэмульсии образуются только при некоторой минерализации водной фазы. Это связано с тем, что минерализация снижает растворимость в водной фазе и способствует выходу на межфазную поверхность гомологов с большими значениями n (n_i около 8 – 10).

С учетом этого было изучено фазовое состояние в системе дизтопливо-водная фаза-смесь АФ 9-$\bar{n}$ ($\bar{n} = \nu_4 4 \div (1 - \nu_4 12)$ при концентрации смесей ПАВ 10% (рис. 1). Минерализация водной фазы составляла 67 г/л (NaCl – 50 г/л; $CaCl_2$ – 13 г/л, $MgCl_2$ – 4 г/л), что характерно для пластовых вод умеренной минерализации.

Этот опыт свидетельствует о малой целесообразности расчётов на использование в качестве композиционных НПАВ смесей продуктов оксиэтилирования с различными ГЛБ вследствие низких параметров солюбилизации водной и углеводородной фаз в мезофазах даже в системах с минерализованной водной фазой.

Для этоксилатов изононилфенола (АФ 9-n) это обусловлено слаборазвитым липофильным радикалом (солюбилизация углеводородной фазы) и склонностью оксиэтиленовых цепочек в мицеллах образовывать водородные связи между собой (стесненное состояние), вытесняя часть гидратированной воды (солюбилизация воды) в углеводородные растворы.

Представленные результаты и соображения по их оценке приводят к обоснованию использования неионогенных ПАВ в рассматриваемом варианте использования для ОПЗ в виде смесей с ионоактивными и катионактивными ПАВ за счет образования смешанных мицелл. Когда, например, мицеллярный раствор в воде водорастворимого ПАВ солюбилизирует из углеводородного раствора не только растворитель, но в первую очередь маслорастворимое ПАВ (как более поляроне вещество), и наоборот, мицеллярный углеводородный раствор в первую очередь солюбилизирует растворенное в воде водорастворимое ПАВ. В результате резко повышается солюбилизирующая способность смешанных мицелл. При этом всегда наблюдается синергизм мицеллообразования (по числу агрегации в мицеллах) и солюбилизации противоположной фазы, что связано с явлением экранирования взаимодействий в мицеллах молекул одного типа другими молекулами.

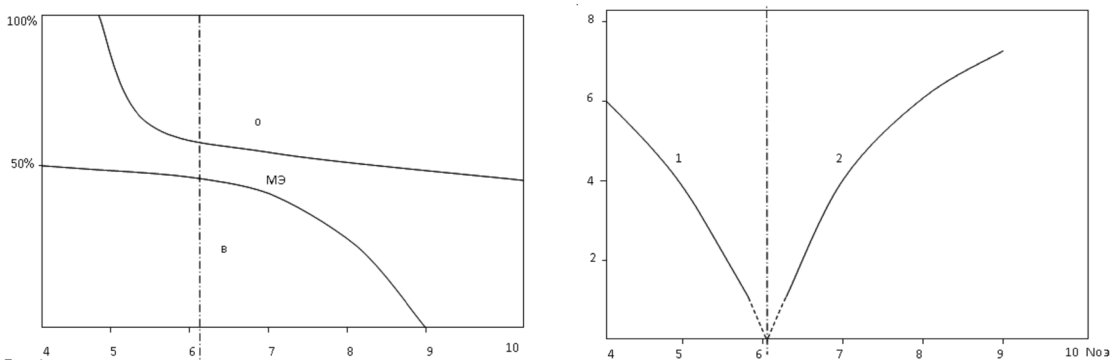


Рис. 1. Фазовые состояния смесей октан-вода-смесь АФ9-4 – АФ9-10: 1 – $\sigma_{о/мэ}$; 2 – $\sigma_{в/мэ}$. Noэ = νАФ9-4+(1-ν)АФ9-10, t = 25 °С. Минерализация, г/л: NaCl – 50, $CaCl_2$ – 13, $MgCl_2$ – 4 (Σ67 г/л); ПАВ– 10%

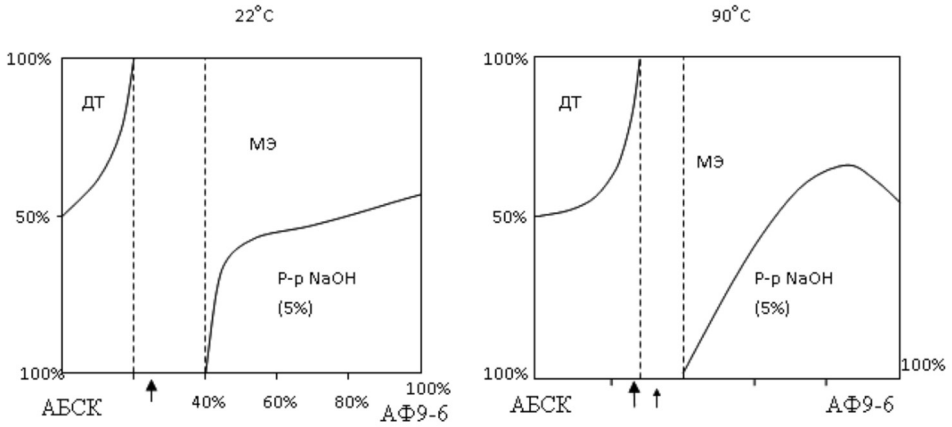


Рис. 2. Диаграмма фазового состояния смесей: оптимальный состав композиционного ПАВ – (70% АБСК+30% АФ 9-6) ДТ – раствор NaOH (5%) – (АБСК + Неонол АФ 9-6). Концентрация смеси АБСК и Неонола АФ 9-6 в системе – суммарно 10%

Фазовое состояние в системах дизтопливо-раствор NaOH в присутствии смесей неионогенных и анионактивных ПАВ. Использованная в данной работе алкилбензолсульфокислота является водомаслорастворимым веществом. Неионогенный водомаслорастворимый компонент Неонол АФ 9-6 также хорошо растворим в дизтопливе. Это упрощало задачу исследований фазовых состояний. Навески смесей ПАВ растворяли в заданных соотношениях в дизтопливе в градуированных пробирках, добавляли 5%-ный раствор щелочи равный объему взятого чистого дизтоплива, содержимое пробирок смешивали и ставили в термостат до достижения равновесного состояния при 22 °С. После замеров объемов фаз содержимое пробирок снова перемешивали и ставили в термостат при 90 °С. Полученные результаты показаны на диаграммах (рис. 2).

Как видно, диаграмма имеет типичный вид по Винзору, но вместо области трехфазного состояния при концентрации ПАВ 10% имеет место только полная микроэмульсия. В такой системе достигнуть трехфазного состояния можно только снижая концентрацию ПАВ или, как это видно при сравнении диаграмм с разными температурами, путем повышения температуры выше 90 °С. Это свидетельствует о том, что вблизи оптимального соотношения компонентов композиционного ПАВ имеют место высокие параметры солюбилизации. Следует также заметить для этого композиционного ПАВ сужение интервала составов микроэмульсионных фаз с повышением температуры, но вблизи оптимального соотношения анионного и неионогенного ПАВ.

Композиция АБСК – Неонол АФ 9-6 является представителем смеси водорастворимого ПАВ с водомаслорастворимым, несмотря на то, что в исходном виде она маслорастворима. Превращение водомаслорастворимой АБСК в водорастворимый АБСNa происходит автоматически при добавлении к раствору смеси ПАВ в дизтопливе раствора щелочи. Это выгодный практически вариант, так как обеспечивается возможность получения удобной во всех отношениях товарной формы продукта в виде концентрированного легкоподвижного жидкого продукта, который на месте применения разбавляют дизтопливом, другим доступным или целевым по назначению углеводородом для получения рабочего состава для ОПЗ.

Микроэмульсии «дизтопливо/раствор NaOH» на основе смеси АБСК/АФ 9-6 можно получить из раствора этой смеси в дизтопливе добавлением в это раствор водного раствора NaOH. При малых дозах введения раствора NaOH в исходный кислый раствор ПАВ в дизтопливе микроэмульсии остаются кислыми (табл. 1).

Вязкость таких микроэмульсий растет с увеличением дозы вводимого раствора NaOH вплоть до образования неподвижного геля вблизи точки нейтрализации. Если точку нейтрализации проскочить введением сразу большой дозы раствора щелочи, то можно получить снова подвижные, но уже щелочные МЭ. Дальнейшее введение щелочи до объемов близких к объему ДТ приводит к образованию подвижных щелочных микроэмульсий сначала обратного типа, а потом с обращением фаз – к прямым микроэмульсиям склонным к превращению в макроэмульсии.

Разведение кислой микроэмульсии водой (табл. 2) приводит к нарастанию вязкости вплоть до образования неподвижного геля, который не смешивается с водой при попытке дальнейшего разведения.

Разведение щелочных микроэмульсий водой (табл. 3) при исходном содержании раствора NaOH больше 30% (в таблице 40%) расширяет область существования обратных микроэмульсий до содержания водной фазы в них 60–70% с последующим обращением фаз и постепенным переходом в обычные тонкодисперсные эмульсии.

Таблица 1

Микроэмульсии, получаемые парциальным введением разных доз 5%-го раствора NaOH в исходный кислый раствор смеси АБСК/АФ 9-6 в отношении 70/30 (18%) в домультал (ДТ)

Раствор ПАВ (18%)	Содержание 5% раствора NaOH	Введение 5%-го водного раствора NaOH в исходный раствор ПАВ				
		10%	20%	30%	40%	50%
Коричневый цвет Жидкость pH < 5	Консистенция при 30 °С	текучая вязкая МЭ pH < 5	неподвижная гель-МЭ pH < 6	слабоподвижная гель-МЭ pH > 10	подвижная МЭ pH > 11	светлая подвижная МЭ pH > 11

Таблица 2

Введение в кислую микроэмульсию воды

Щелочная МЭ (ДТ – 73%, щелочь – 11%, ПАВ – 16%)	Добавка воды в МЭ	Добавки воды к МЭ, % об. от исходного объема МЭ				
		10%	21,5%	30%	40%	50%
слабовязкая прозрачная МЭ, pH < 5	консис-тенция при 30 °С	текучая гелеоб-разная МЭ pH < 5	нетекучий гель pH < 5	гель-эмульсия	далее с водой не смешиваются	

Таблица 3

Введение воды в щелочную микроэмульсию на основе раствора АБСК/АФ 9-6 в ДТ и 5%-го водного раствора NaOH

Исход-ная МЭ	Добавка воды в МЭ	Разбавление водой, % от объема исходной МЭ					
		11	21	31	32	42	52
Жидкая, коричневый цвет МВ МЭ pH > 11	Консистенция при 30 °С	жидкая МВ ОП МЭ	жидкая ПР МЭ	обращение фаз ОП прямая МЭ	ППР прямая МЭ	ТД прямая эмульсия	эмульсия

Примечание. Состав исходной микроэмульсии ДТ – 49,2%, раствор NaOH – 40%, ПАВ – 10,8%; ПР – прозрачная; ППР – полупрозрачная; ОП – опалесцирующая; МВ – маловязкая, ТД – тонкодисперсная.

Реологические эффекты разбавления водой микроэмульсий на основе АБСК и Неонола АФ9-6, ДТ и щёлочи, особенно в кислом варианте, представляются ценными при ОПЗ обводнённых добывающих скважин (ограничение водопритоков) и нагнетательных скважин (с целью расширении охвата пластов заводнением). И всё это при целевом назначении – регулировании капиллярности и очистке ПЗП от асфальтосмолопарафиновых отложений.

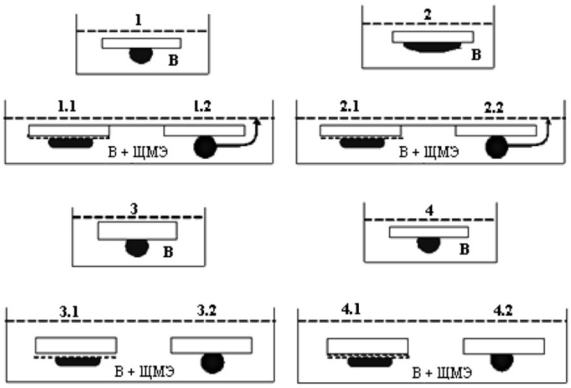
Некоторые особенности свойств щелочных микроэмульсий. Одна из особенностей щелочных микроэмульсий связанна с их растворением в пресной воде и взаимодействием таких эмульсий с минералами, преобладающими в породах нефтеносных пластов – кварцем и известняком.

Щелочные микроэмульсии ведут к распаду асфальтосмолистых водосодержащих и солесодержащих замесов, что, видимо, связано не только с растворителем, но и с диспергирующей способностью ПАВ, омыляющим и смачивающим действием щелочи.

Влияние контакта микроэмульсии с поверхностью пород на избирательное смачивание оценивали визуально, как показано на рис. 3. Гидрофильные пластины очищали пищевой содой, отмывали водой, вымачивали в дистиллированной воде. Для гидрофобизации кварцевых и известняковых пластин их погружали в стакан с нефтью, который на 7 суток помещали в термостат при температуре 90 °С, затем нефти давали стекать в горячем виде, пластины ополаскивали кратковременным погружением в октан в холодном виде и подсушивали на воздухе в течение 2 суток. Гидрофильные и гидрофобные пластины погружали в кювету с опорными призмами, кюветы устанавливали горизонтально по уровню, заливали водой, а в случае пластин с пленкой микроэмульсии – в водную суспензию, содержащую 0,5% микроэмульсии. Шприцом с загнутой иглой на нижнюю поверхность пластин наносили каплю нефти, выдерживали в течение часа при 30 °С и производили наблюдения и зарисовки.

При рассмотрении зарисовок следует обратить внимание на то, что при контакте с любой поверхностью (разные породы, гидрофильные и гидрофобизованные) щелочные МЭ после их стекания оставляют маслянистые пленки, по которым капли нефти растекаются без образования правильной сферы, что связано, видимо, с растворением в нефти компонентов микроэмульсионной пленки. Эти капли легко стекает с пластинок и смывается водой. Скатывание капли нефти с поверхностей пластин и всплывание ее на поверхность водной фазы изображено на рисунке стрелкой. При смывании интенсивной струей теплой воды смываются и пленки МЭ, а поверхности становятся гидрофильными. После контакта со щелочной МЭ пластинка кварца становится гидрофильной практически абсолютно (капля

практически не соприкасается с поверхностью и при малейшем наклоне пластинки скатывается с нее и всплывает). Это можно объяснить протравливанием поверхности кварца щелочью и вероятно мицеллярной ориентацией гидрофильной частью в водную фазу остающихся на поверхности молекул ПАВ (в этом, вероятно, заключается гидрофилизирующий эффект неионогенных ПАВ в композициях).



1 – кварц гидрофильный, 1.1 – кварц гидрофильный, смоченный щелочной МЭ (содержание щелочи 40%) без отмыва пленки МЭ; 1.4 – та же пластина кварца отмытая в струе теплой воды;

2 – кварц гидрофобный; 2.1 – гидрофобизиро-ванная кварцевая пластинка, смоченная в щелочной МЭ; 2.2 – та же гидрофобная кварцевая пластинка, отмытая в струе теплой воды;

3 – гидрофильный известняк; 3.1 – гидрофильная известняковая пластина с пленкой щелочной МЭ; 3.2 – та же пластина, отмытая в струе теплой воды;

4 – известняк гидрофобный; 4.1 – гидрофобная известняковая пластинка, смоченная пленкой щелочной МЭ; 4.2 – та же пластина, отмытая в струе теплой воды;

Рис. 3. Влияние контакта микроэмульсий на избирательное смачивание водой и нефтью поверхностей: кварца гидрофильного(1), гидрофобизированного нефтью (2), известняка гидрофильного (3) и известняка гидрофобизированного нефтью (4)

Эти особенности можно использовать при ОПЗ как для очистки ПЗП от отложений, так и для предотвращения прорывов компрессионных пластовых вод по гидрофобным каналам. Растекание нефти по пленке микроэмульсии можно использовать как для обезвоживания ПЗП, так и для организации притока нефти из мелких пор в крупные, за счет эффектов капиллярного впитывания.

Щелочные микроэмульсии априори должны быть ингибиторами коррозии стали (это также подтверждено в опытах), а на поверхности кварцитсодержащих пород может происходить растворение кварца с образованием силиката натрия. Вследствие малой скорости растворения этот процесс визуально не обнаруживается, но косвенно он проявляется в сильной гидрофилизации поверхности кварца (рис. 3) (невидимая и неощущаемая пленка силикатного геля может быть сильнейшим фактором гидрофильности).

Заключение

В настоящей работе показано, что наиболее эффективными для ОПЗ являются композиционные ПАВ, подбираемые по принципу оптимального гидрофильно-липофильного баланса для конкретных условий на основе критериев фазового состояния систем вода-углеводород-ПАВ – образования мезофаз и параметров солюбилизации водной и углеводородной фаз в мезофазах. Этот подход использован для подбора композиционных ПАВ применительно к щелочным ОПЗ скважин. Иллюстративно показано, что в условиях образования мезофаз на межфазных границах вода/углеводород имеет место минимум межфазного натяжения (ниже 10^{-2} мН/м), который практически невозможно измерить ни классическими методами в современном их оформлении, ни самыми современными достижениями в этой области.

На основе этих исследований были получены щелочные микроэмульсии, обладающие при их контакте с поверхностью пластовых пород, водой и нефтью рядом уникальных свойств. В частности щелочные микроэмульсии могут вымывать остатки пленок нефти и адсорбционно-гидрофобизиирующие компоненты с поверхности кварца, создавая абсолютно гидрофильную поверхность (капля нефти на пластинке, погруженной в водную среду, скатывается с такой поверхности). При контакте с породой микроэмульсии оставляют на ней пленку, которая не сразу смывается водой. На такой пленке в водной среде капля нефти расплывается, но не удерживается поверхностью, а как бы вытекает в водную фазу, создавая видимость гидрофобности пленки и схода с нее, что является следствием ультранизкого межфазного натяжения на трехфазном контакте «вода – пленка микроэмульсии – нефть». Эти, может быть, впервые описываемые явления могут

иметь решающее значение для организации капиллярного притока нефти из малопроницаемых пластовых пор в подвижный водный поток водонасыщенных относительно крупнопористых пропластков ПЗП.

Важной предпосылкой успешного применения щелочных микроэмульсий для ОПЗ является обнаруженные факты гелеобразования при разбавлении кислых (с малым содержанием щёлочи) микроэмульсий водой и образования вязких микроэмульсий при смешении щелочных микроэмульсий.

Щелочные микроэмульсии уже только в силу вышеназванных свойств и особенностей имеют большой потенциал успешности применения и для ОПЗ нагнетательных скважин с целью расширения охвата пластов заводнением и, тем более, при организации системных ОПЗ с достижением эффектов повышения нефтеотдачи пластов.

Список литературы

1. Гермашев В.Г., Домашенко С.А., Барыбина А.Е., Кудряшев П.А., Меркулов В.В., Макаев Д.С. Композиционные поверхностно-активные составы Ацидол и Базидол для кислотной и щелочной микроэмульсионных обработок призабойных зон нефтяных скважин с целью интенсификации притока и снижения обводнённости добываемой нефти // IV Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике. – М.: СПбГУ, МГУ им. Ломоносова, 2–3 июля 2013 года. – С. 11.

2. Петров Н.А. Применение комплексного реагента СНПХ-ПКД-515 в нефтегазовых процессах // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», УГНТУ, 2007. – http://www.ogbus.ru/authors/PetrovNA/PetrovNA_12.pdf (дата обращения 10.12.2013).

3. Петров Н.А., Давыдова И.Н. Перфорационные жидкости и технологии вторичного вскрытия продуктивных пластов поисковых скважин Ноябрьского региона //История науки и техники: Науч. техн. журн. /Реактив. – Уфа, 2006. – № 1. – С. 110–112.

4. Петров Н.А. Проведение кислотных обработок с присадками азотсодержащих соединений // Современные проблемы истории естествознания в обл. химии, хим. технологии и нефт. дела: Материалы VII Международ. науч. конф. Т. 1. – Уфа: Реактив, 2006. – Т. 1. – С. 104–105.

5. Петров Н.А., Алексеев Л.А. Концепция повышения качества заканчивания и капитального ремонта нефтегазовых скважин //Управление качеством в нефтегазовом комплексе: Науч. техн. журн./РГУ им. И.М. Губкина. – М.: Нефть и газ. – 2007. – № 4. – С. 10–17.

6. Габидуллин Р.И. Композиционные гидрофобизаторы на основе сэвилена для обработки призабойных зон нефтяных скважин. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. Казань, Казанский государственный технологический институт, 2005. – 123 с.

7. Дмитрук В.В., Сингуров А.А., Кононов А.В. Новый состав для интенсификации «сеноманских» скважин и результаты опытно-промышленных испытаний // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 5. – С. 196–205.

8. Рогачев М.К., Мардашов Д.В., Мавлиев А.Р. Разработка эмульсионных составов для регулирования фильтрационных характеристик призабойной зоны нагнетательных скважин // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 3. – С. 180–190.

9. Горбунов А.Т., Широков В.А., Петраков А.М., Худаков И.В., Гуменюк В.А., Гермашев В.Г., Шафердиев А.Х. Композиция для обработки призабойной зоны скважины. Пат. 1825518 РФ. 1992.

10. Гермашев В. Г. Физико-химические аспекты подбора и применения ПАВ для повышения нефтеотдачи пластов // Успехи коллоидной химии. – Л.: Химия, 1991. – С. 343–358.