



# Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

**Методы повышения нефтеотдачи и обработки призабойной зоны  
пластов**

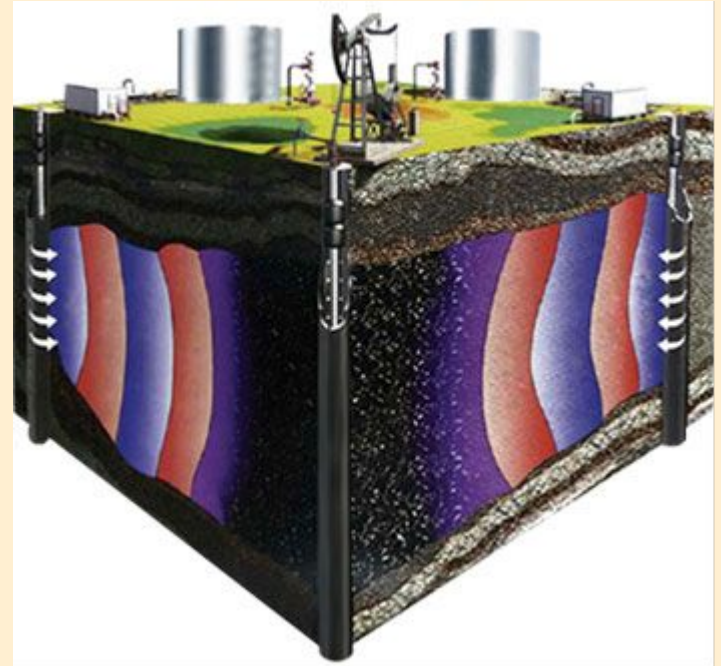
## Методы увеличения нефтеотдачи

Лекция 5

# Физико-химические методы повышения нефтеотдачи пластов

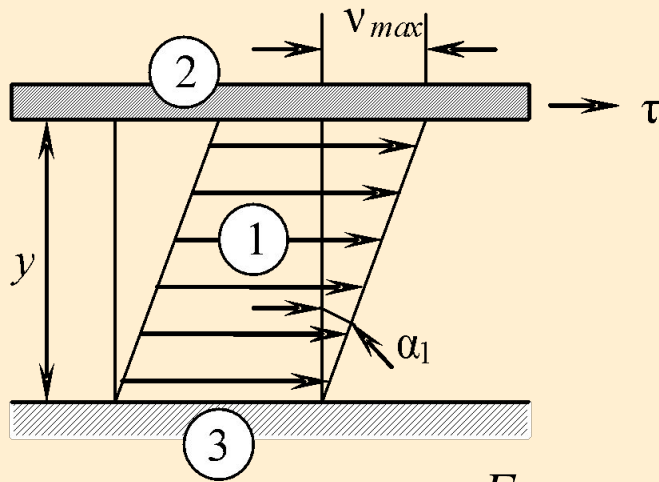
Применяются в целях увеличения коэффициентов вытеснения и охвата пласта заводнением и связаны с закачкой различных реагентов в нагнетательные и добывающие скважины объемом, значительно превышающим объем призабойной зоны пласта.

- Потокотклоняющие технологии для увеличения охвата заводнением неоднородных пластов;
- Технологии, повышающие коэффициент вытеснения нефти;
- Технологии комплексного воздействия на пласт



## Потокоотклоняющие технологии для увеличения охвата заводнением неоднородных пластов

- закачка растворов полимера (полимерное заводнение)
- воздействие на пласт с использованием «сшитых» полимеров
- полимерное заводнение в сочетании с вязкоупругими составами (ВУС)
- воздействие на призабойную зону пласта ВУС
- полимерное заводнение в сочетании с другими физико-химическими методами
- технология применения эфиров целлюлозы (ЭЦ)
- закачка полимер-дисперсных систем
- закачка коллоидно-дисперсных систем (КДС)
- закачка волокнисто-дисперсных систем (ВДС)
- закачка структурообразующих составов (СОС)
- закачка полимер-органической суспензии (ПОРС)
- закачка тонкодисперсной активизированной суспензии (ТАС)
- силикат-полимерный гель (СПГ)
- чередующаяся закачка нефти и воды
- закачка щелочной полимер-суспензионной композиции (ЩПСК)
- технология воздействия на пласт ГОК с ЩПСК
- применение биополимеров
- внутрипластовые гелеобразующие системы
- гелеобразующие системы на основе силиката натрия
- методы ограничения водопритокков и гидрофобизации ПЗП в добывающих скважинах
- применение серноокислого алюминия



- ① Система, подвергаемая сдвигу
- ② Движущаяся плоскость с площадью  $A$
- ③ Неподвижная плоскость

Напряжение сдвига, Па  $\tau = \frac{F}{A}$

Под действием напряжения сдвига формируется характерная картина полойного распределения скоростей в слое жидкости. Максимальная скорость течения  $v_{max}$  наблюдается у границы раздела жидкости и движущейся плоскости. По мере удаления от подвижной плоскости скорость течения снижается, и на расстоянии  $y$  от нее, на границе с неподвижной плоскостью,  $v_{min} = 0$ . Такое распределение скоростей характерно для *ламинарного течения*, при котором слои жидкости бесконечно малой толщины скользят друг относительно друга. Относительно верхней и нижней плоскости один ламинарный слой смещается по отношению к другому на некоторую часть общего сдвига всего слоя жидкости. Градиент скорости поперек зазора называется *скоростью сдвига*:

$$\frac{dv}{dy}$$

- Основной закон вискозиметрии, описывающий ламинарное течение идеальной жидкости, был сформулирован Ньютоном:

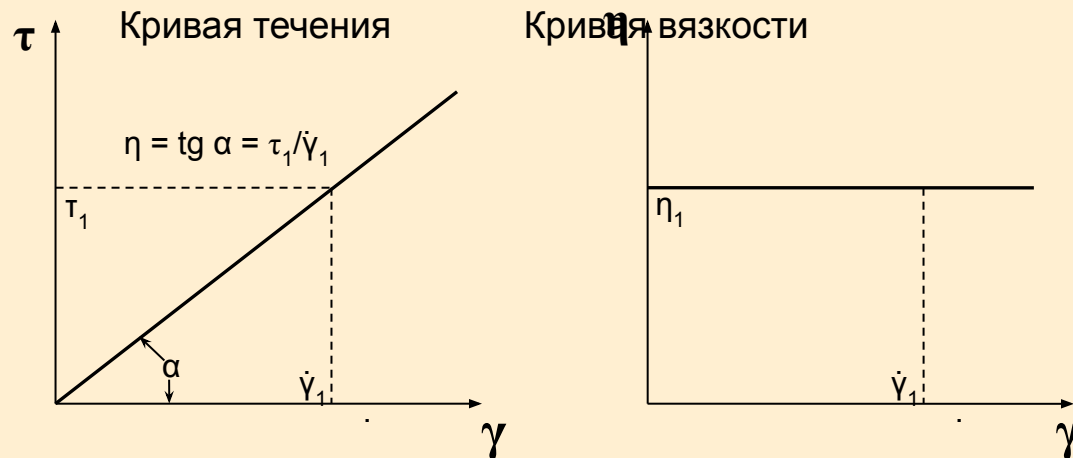
$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

- где  $\eta$  – вязкость (Па·с), полностью характеризующая реологические свойства системы при ламинарном течении.
- Среды, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига, называются **НЬЮТОНОВСКИМИ**, или нормальными.
- Упругая деформация сдвига подчиняется закону Гука:

$$\tau = G \frac{dL}{dy} = G\gamma$$

- где  $G$  – модуль сдвига, который связан с жесткостью твердого тела;  $\gamma$  – относительная деформация сдвига.
- Сравнение соотношений позволяет заключить, что основное различие упругого твердого тела и ньютоновской жидкости заключается в том, что сдвиговое напряжение в твердом теле пропорционально деформации, а в жидкости – скорости деформации. Под действием сдвигового усилия твердые тела деформируются, а жидкие – текут. Параметры  $G$  и  $\eta$  являются коэффициентами, характеризующими природу тела, подвергаемого сдвигу

- **Ньютоновская жидкость** — жидкость, подчиняющаяся в своём течении закону вязкого трения Ньютона, то есть касательное напряжение и градиент скорости в такой жидкости линейно зависимы. Коэффициент пропорциональности между этими величинами известен как вязкость.



- **Неньютоновской жидкостью** называют жидкость, при течении которой её вязкость зависит от градиента скорости. Обычно такие жидкости сильно неоднородны и состоят из крупных молекул, образующих сложные пространственные структуры.

Простейшим наглядным бытовым примером может являться смесь крахмала с небольшим количеством воды. Чем быстрее происходит внешнее воздействие на взвешенные в жидкости макромолекулы связующего вещества, тем выше её [жидкости] вязкость.

**Степенной закон вязкости жидкости** — это соотношение для неньютоновских жидкостей, согласно которому напряжение сдвига  $\tau$  даётся формулой

$$\tau = K(\partial v/\partial y)^n$$

где:

- $K$  — это коэффициент густоты потока ( $\text{Па}\cdot\text{с}^n$ ),
- $\partial v/\partial y$  — градиент скорости вдоль оси, перпендикулярной к плоскости сдвига слоёв жидкости ( $\text{с}^{-1}$ )
- $n$  — показатель поведения жидкости (безразмерный).

Величина  $\eta_{\text{eff}} = K(\partial u/\partial y)^{n-1}$

представляет собой кажущуюся или *эффективную вязкость* как функцию градиента скорости ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ ).

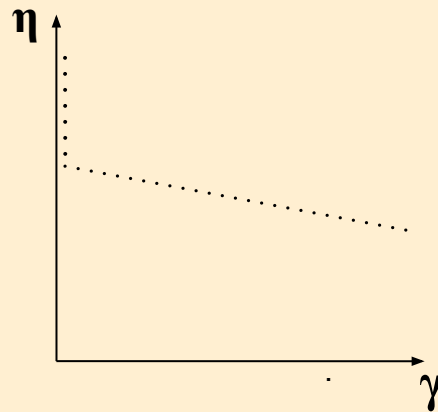
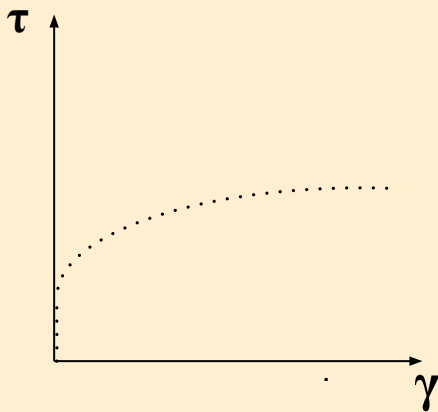
Известен также как степенной закон *Оствальда-де Вела*. При  $n$  меньших единицы, степенной закон предсказывает, что эффективная вязкость должна беспредельно уменьшаться при увеличении градиента скорости, становясь равной нулю, когда градиент скорости стремится к бесконечности, и с другой стороны, вязкость должна была бы стремиться к бесконечности, когда жидкость находится в покое. Однако реальные жидкости имеют максимум и минимум эффективной вязкости, которые зависят от законов физической химии на молекулярном уровне.

Жидкости, поведение которых описывается степенным законом, могут быть подразделены на три разных типа жидкостей, в зависимости от их показателя поведения:

| $n$ | Тип жидкостей         |
|-----|-----------------------|
| <1  | Псевдопластические    |
| 1   | Ньютоновские жидкости |
| >1  | Дилатантные жидкости  |

# Вязкопластичные жидкости

Вязкопластичная жидкость – жидкость, обладающая вязкопластичными свойствами с присущей особенностью – пределом текучести.

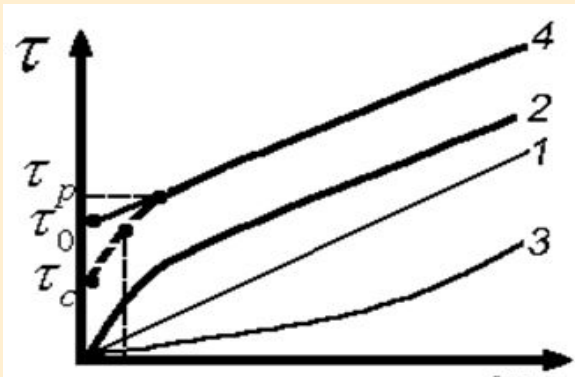


Примерами веществ с пределом текучести являются буровые растворы для нефтяных скважин, натуральный каучук, зубная паста и губная помада, а также нефть, содержащая сетку из кристаллов парафина или частиц асфальтенов.

С достаточным основанием пластичные жидкости могут быть отнесены как к жидкостям, так и к твердым телам. В основном это дисперсии, у которых в состоянии покоя молекулы и частицы могут образовывать пространственную сетку. Силы, формирующие ее (силы Ван-дер-Ваальса, полярные взаимодействия и др.) ограничивают перемещение элементов объема и придают этому материалу характер твердого тела с бесконечно высокой вязкостью. Если внешние силы меньше сил, формирующих сетку, твердый материал будет деформироваться упруго. Когда внешние силы будут достаточными для преодоления сил, формирующих сетку, т.е. превысит порог напряжения сдвига, называемый «пределом текучести», сетка разрушится, элементы объема смогут необратимо занять новое положение, и твердое тело превратится в жидкое.



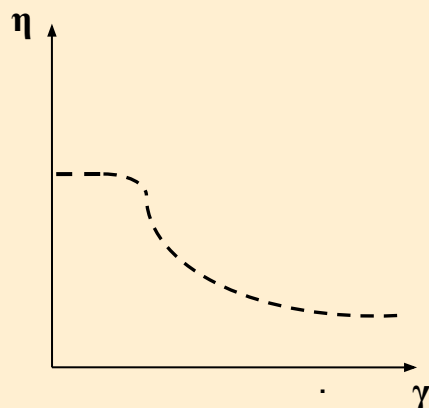
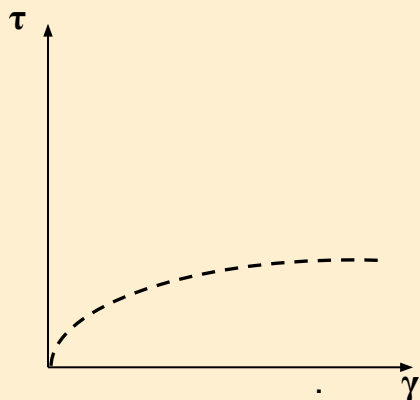
- Идеальное вязкопластичное течение описывается прямой 4, тангенс угла наклона которой к оси скорости сдвига численно равен пластической вязкости. Течение таких жидкостей (нефтей, водонефтяных эмульсий) начинается только после того, как напряжение сдвига превысит некоторый предел. При этом структура полностью разрушается и жидкость течет затем как ньютоновская.



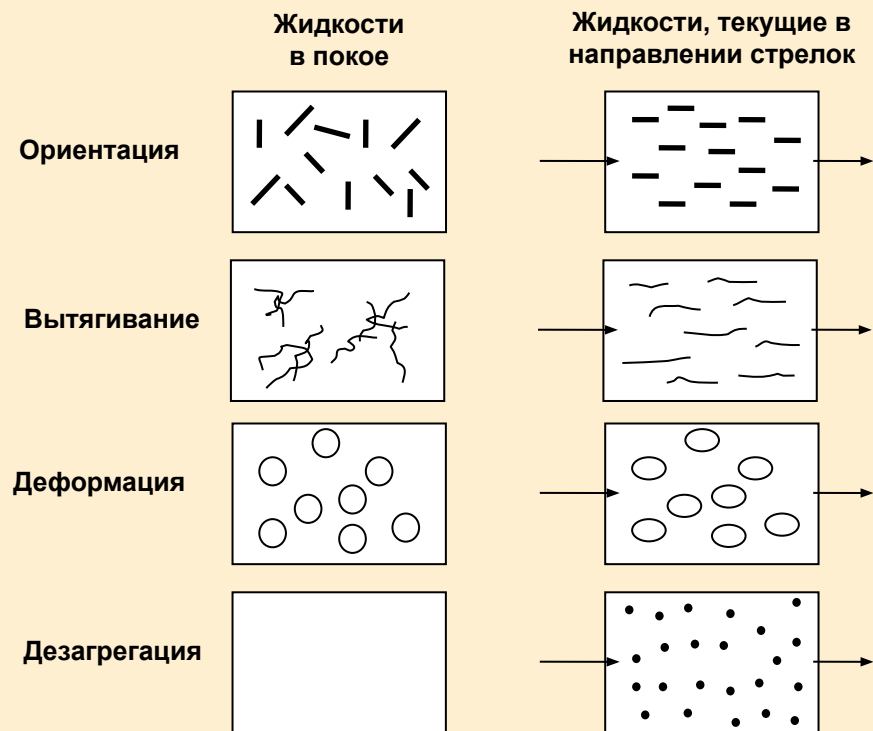
- $\frac{\partial \tau}{\partial \dot{\gamma}}$

# Псевдопластичные жидкости

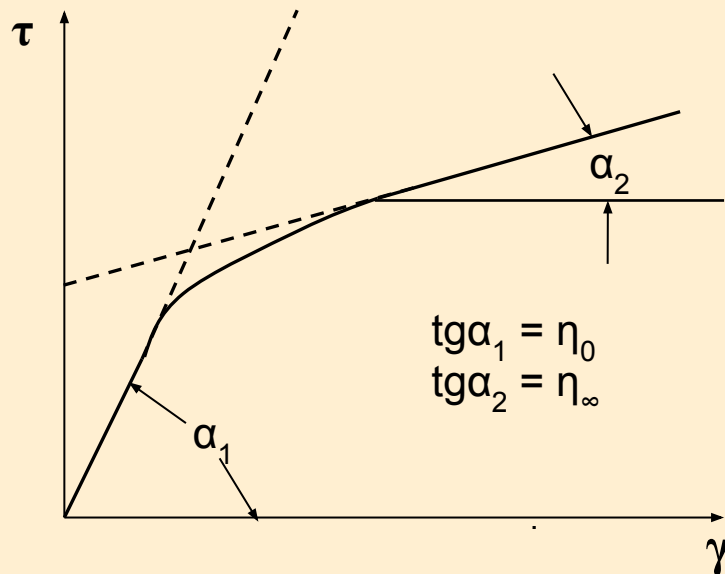
Псевдопластические жидкости – жидкости, проявляющие псевдопластический характер течения при определенных величинах напряжения и скорости сдвига: вязкость этих жидкостей снижается при возрастании скорости сдвига



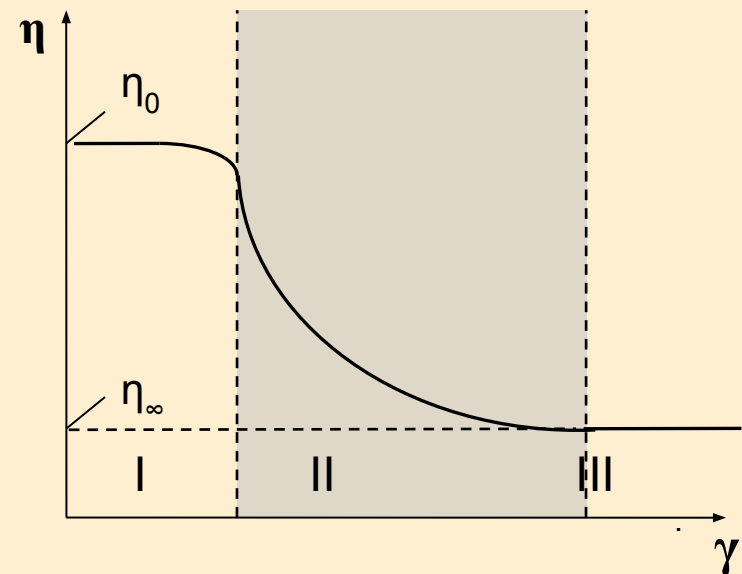
Модель псевдопластичной жидкости применяется, в частности, для описания растворов и расплавов полимеров.



Кривая течения



Кривая вязкости



Зависимость напряжения сдвига и вязкости от скорости сдвига псевдопластичных жидкостей

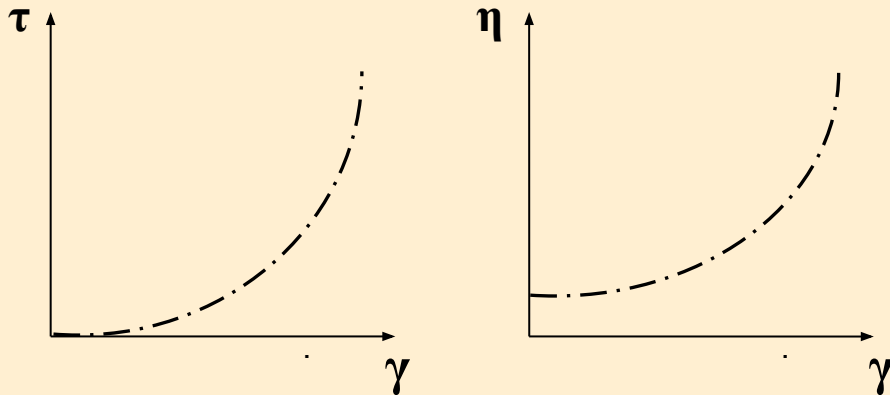
- I – первая ньютоновская область: вязкость  $\eta_0$  еще не зависит от скорости сдвига;
- II – область падения вязкости в результате ориентации молекул или частиц;
- III – вторая ньютоновская область: вязкость  $\eta_\infty$  остается постоянной, не зависящей от дальнейшего возрастания скорости сдвига.

Если жидкость продолжает сохранять способность к течению при сколь угодно малых напряжениях сдвига, но по мере увеличения скорости сдвига в жидкости происходит разрушение еще слабых связей между ассоциатами, упорядочение взаимного положения и ориентация частиц относительно направления потока. Все это приводит к относительному уменьшению прилагаемого к жидкости напряжения сдвига  $\tau$  и кривая течения 2 становится обращенной выпуклостью к оси  $\partial v/\partial y$ . Такие жидкости называются **псевдопластичными**.

Псевдопластичность — это свойство, при котором вязкость жидкости уменьшается при увеличении напряжений сдвига.

## Дилатантные жидкости

Дилатантный характер течения – возрастание вязкости по мере увеличения скорости сдвига.



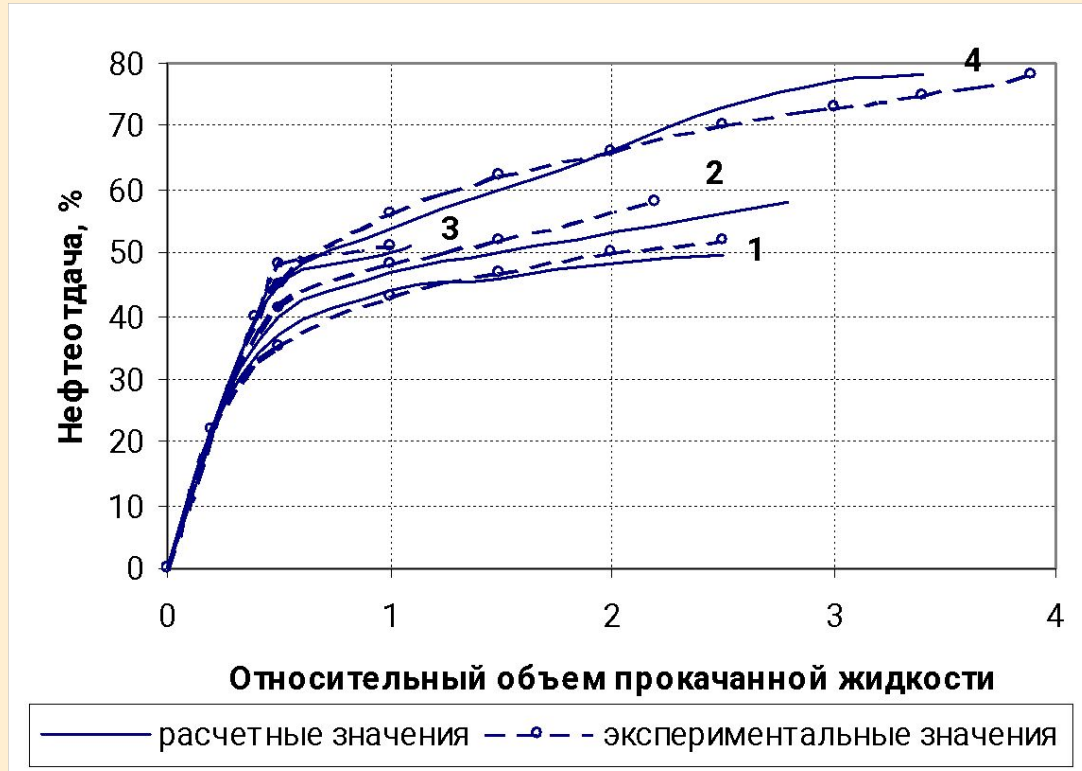
Дилатантные жидкости содержат жидкую фазу в таком количестве, чтобы она могла заполнить пустоты между частицами твердой фазы, находясь в состоянии покоя (или при очень медленном течении), и при этом обнаруживают свойства, близкие к ньютоновским жидкостям. При увеличении градиента скорости частицы твердой фазы начинают быстрее перемещаться относительно друг друга и объем суспензии начинает увеличиваться. При этом жидкости уже недостаточно для заполнения увеличившейся порозности и кажущаяся вязкость увеличивается. Такой тип течения характерен для суспензий с большим содержанием твердой фазы.

Дилатантные жидкости, так же как и псевдопластики, не имеют предела текучести, однако их эффективная вязкость постепенно увеличивается с возрастанием скорости сдвига.

Дилатантные жидкости проявляют реологические свойства, противоположные свойствам псевдопластиков. Кривая течения 3 имеет типичную для этого случая форму. Кажущаяся вязкость дилатантных жидкостей возрастает с увеличением скорости сдвига.

Дилатантные жидкости, сходны с псевдопластическими тем, что в них тоже нет начального напряжения сдвига.

# Нефтеотдача при вытеснении нефти из двухслойного пласта



- Закачка: 1 – воды;  
2 – псевдопластической системы;  
3 – ньютоновской системы;  
4 – дилатантной системы

## Полимерное заводнение

Полимерное заводнение - это технологически простой и высокоэффективный метод повышения нефтеотдачи пластов, основанный на добавке к воде небольших количеств водорастворимых полимеров при обычном заводнении нефтяных пластов. Этим методом интенсивно занимались нефтяники Самарской области под научным руководством И. А. Швецова, который являлся руководителем по данной проблеме.

**Сущность метода заключается в изменении соотношения подвижностей вытесняющей жидкости и пластовой нефти вследствие увеличения вязкости закачиваемой воды за счет содержания в ней высокомолекулярных полимеров.** Увеличение вязкости и снижение подвижности воды способствуют выравниванию фронта вытеснения, замедляя ее продвижение в высокопроницаемых зонах, уменьшая вязкостное языкообразование. Эти факторы вызывают повышение коэффициентов охвата вытеснения при заводнении. Размер оторочки полимерного раствора составляет 10-30% от количества первоначально содержащейся в пласте нефти. Оторочку раствора полимера можно закачивать на любой стадии разработки, но наибольший эффект наблюдается при применении на начальной.



$$M = \frac{K_v}{\mu_v} : \frac{K_n}{\mu_n},$$

$K_n$  и  $K_v$  - фазовая проницаемость воды и нефти,  $\mu_n$  и  $\mu_v$  - динамическая вязкость воды и нефти.

При большой  $M$  возникает вязкостная неустойчивость фронта вытеснения, сопровождающаяся быстрыми прорывами воды к скважинам при низких значениях нефтеотдачи. Уменьшить подвижность воды можно увеличением ее вязкости загустителями. При этом в неоднородных коллекторах нефтеотдача растет из-за выравнивания фронта вытеснения. Полимеры растворяют в воде - ПАА (полиакриламид). Он играет роль электролита.

### **Область эффективного применения полимерного заводнения:**

коллектор терригенный и карбонатный, отсутствие трещин; проницаемость 0,1-1 мкм<sup>2</sup> вязкость нефти 3-100 мПа•с; нефтенасыщенность более 50%; в закачиваемой воде ограниченное содержание ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, температура пласта не выше 70°С.

### **Успешность проекта полимерного заводнения зависит от:**

- достоверности геологического описания пласта;
- размера оторочки и концентрации полимерного раствора;
- прогнозирования технологических показателей разработки при заводнении и полимерном заводнении с помощью математического моделирования;
- соблюдения запроектированной технологии и контроля за качеством закачиваемого раствора на промысле.

Для каждого конкретного объекта необходимо подобрать эффективный тип полимера и исследовать его реологические и фильтрационные свойства.



# Закачка сшитых полимерных систем

Более эффективной является закачка сшитых полимерных систем (СПС).

**Сущность метода с применением СПС заключается в следующем:**

к раствору полиакриламида добавляют небольшое количество (сотые доли процента) сшивающего агента, под действием которого происходит структурирование («сшивка») макромолекул полимера в пористой среде с образованием геля в зонах высокой проницаемости пласта или в трещинах, куда в основном проникает СПС при закачке в скважину.

В качестве сшивающего компонента используется в основном ацетат хрома, но могут применяться и другие сшиватели.

Эффективность использования водорастворимых полимеров и композиций на их основе зависит как от геолого-физических характеристик продуктивных пластов и оптимальности технологических решений при закачке растворов, так и от свойств полимера и других закачиваемых в пласт систем.

Существенно влияют на свойства полимеров в пластовых условиях температура, состав пластовых вод, сдвиговое напряжение, бактериальное воздействие, как правило, приводящие к ухудшению эксплуатационных свойств закачиваемых растворов.

# Закачка суспензий

Закачка полимер-органической суспензии (ПОРС) в высокопроницаемые зоны и трещины пластов.

ПОРС представляет собой суспензию органической муки в полимерном растворе, ее воздействие основано на снижении проницаемости промытых высокопроницаемых зон и трещин пластов за счет образования устойчивого к размыву осадка суспензии.

Технология проста в реализации, предполагает использование существующего нефтепромыслового оборудования. Используемые в технологии материалы экологически чистые.

По сравнению с аналогичными технологиями суспензия ПОРС является органической и подвержена биоразложению, вследствие чего обработанные ранее пласты могут быть возвращены в разработку.

Закачка тонкодисперсной активизированной суспензии (ТАС) - чередующаяся закачка в нагнетательные скважины водных оторочек активированных измельчением твердых частиц в суспензии и добавок, стабилизирующих систему в условиях высокообводненных неоднородных пластов. Размеры активированных материалов (необходимую степень помола) определяют из соотношения  $d > 0,1 D_p$ , где  $d$  - средний размер частиц, мкм;  $D_p$  - осредненный размер диаметра пор, мкм.

Способ эффективен при любой минерализации пластовых вод и температуре пласта в условиях трещинно-поровых, неоднородных по проницаемости коллекторов при обводненности добываемой продукции более 80%.

# Закачка пен

Полимеры являются дефицитными и дорогостоящими продуктами. Поэтому с точки зрения уменьшения затрат на увеличение нефтеотдачи существенный интерес представляют методы, основанные на использовании более дешевых и недефицитных химических продуктов. Прежде всего сюда относится закачка пены. Кажущаяся вязкость пены превышает вязкость воды в 5—10 раз. Теоретические и лабораторные исследования показали перспективность использования пен в качестве рабочего агента при вытеснении нефти из пористой среды. Эта перспектива определяется следующими двумя факторами.

Во-первых, для получения пены расходуется всего от 0,2 до 1% пенообразующих ПАВ, сравнительно доступных и менее дорогостоящих.

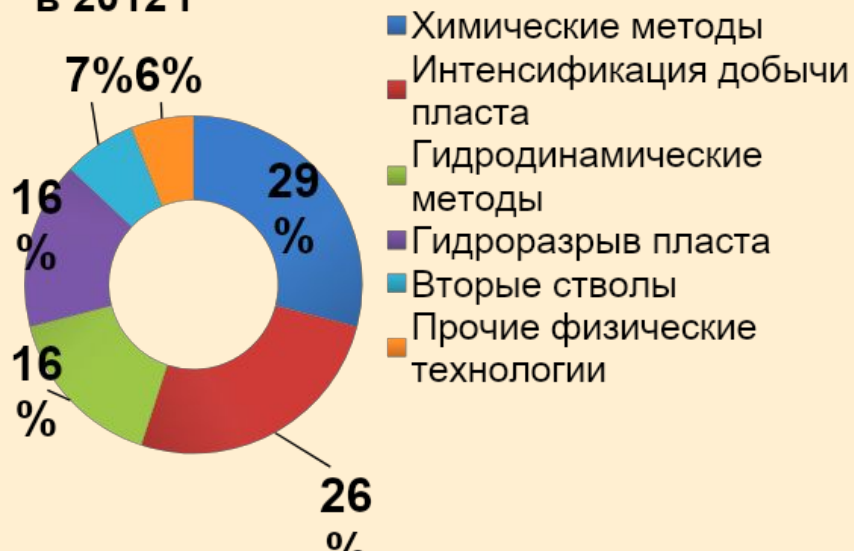
Во-вторых, важным свойством пены является то, что ее кажущаяся вязкость зависит от коэффициента проницаемости пористой среды. Чем выше проницаемость пласта, тем выше кажущаяся вязкость фильтрующейся пены. Благодаря этому свойству пены, при закачке ее в пласт будет происходить увеличение охвата залежи не только за счет сближения вязкостей нефти и вытесняющего агента, но и за счет уменьшения степени неоднородности пласта по подвижности нефти.

Установлено, что применение пенных систем тем эффективнее, чем выше неоднородность пласта по проницаемости и соотношение вязкостей нефти и обычной вытесняющей жидкости (воды). Увеличение нефтеотдачи при этом происходит только за счет улучшения охвата пласта рабочим агентом, коэффициент вытеснения остается без изменения. В условиях однородного пласта закачка пены, как показывают опыты, *не приводит* к увеличению коэффициента нефтеотдачи.

В качестве пенообразователя в рассматриваемых опытах использовались ионогенные ПАВ: сульфонат натрия и алкилсульфонат натрия. Пена, полученная на основе этих ПАВ, в присутствии нефти нестабильная, ее структурно-механические свойства сохраняются лишь частично. Пена может быть получена на поверхности, либо сформирована в пластовых условиях путем создания оторочки из раствора ПАВ и последующего его вытеснения газом.

# Применение ПАВ и мицеллярных растворов для повышения нефтеотдачи

Структура методов ПНП, применяемых группой «ЛУКОЙЛ» в 2012 г



Один из основных компонентов практически всех химических методов воздействия на пласт - **ПОВЕРХНОСТНО - АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА**

Основой для разработки различных способов стимуляции скважин является применение целого комплекса химических соединений, основными из которых являются различного типа ПАВ, полимеры, органические и неорганические кислоты, соли и т. д.

|  |   |
|--|---|
| Снижение межфазного натяжения                      | ПАВ-, ASP- и МП-заводнение                    |
| Снижение скорости взаимодействия кислоты с породой | Применение водных растворов вязкоупругих ПАВ  |
| Образование мицеллярных систем                     | Модифицированная кислотная стимуляция скважин |
| Солюбилизация                                      | Термопенокислотные составы                    |

# Классификация ПАВ

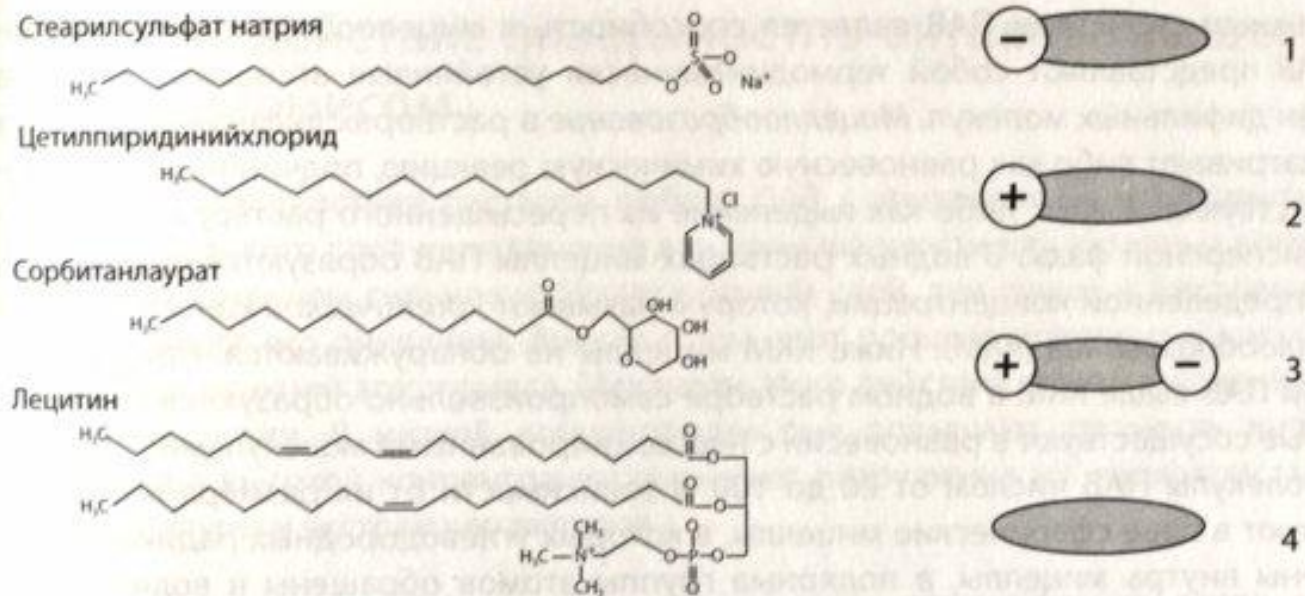


Рис. 8.2. Примеры строения и схемы ПАВ разного типа:

- 1 – анионного (стеарилсульфат натрия);
- 2 – катионного (цетилпиридинийхлорид);
- 3 – неионогенного (сорбитанлаурат);
- 4 – амфотерного (соевый лецитин)



## Технологии, повышающие коэффициент вытеснения нефти

Для повышения нефтеотдачи применяются водорастворимые и маслорастворимые ПАВ, но они применяются редко из-за низкой эффективности нефтевытеснения, необходимостью закачки больших количеств реагента и, как следствие, нерентабельностью имеющихся технологии. Водорастворимые ПАВ используются на более ранней стадии разработки месторождений, маслорастворимые - на поздней стадии.

### Применение водорастворимых НПАВ

Сущность метода заводнения с применением водорастворимых НПАВ: повышение нефтевытесняющих свойств воды и активация капиллярных и диффузионных процессов вытеснения за счет снижения межфазного натяжения нефти на контакте с закачиваемой водой и уменьшения краевых углов смачивания.

Механизм процесса вытеснения нефти из пластов водным малоцентрированным раствором ПАВ типа ОП-10 основан на снижении поверхностного натяжения между нефтью и водой с 35-45 до 7-8,5 мН/м и изменении краевого угла смачивания от 18 до 27°. Следовательно, натяжение смачивания уменьшается в 8-10 раз.

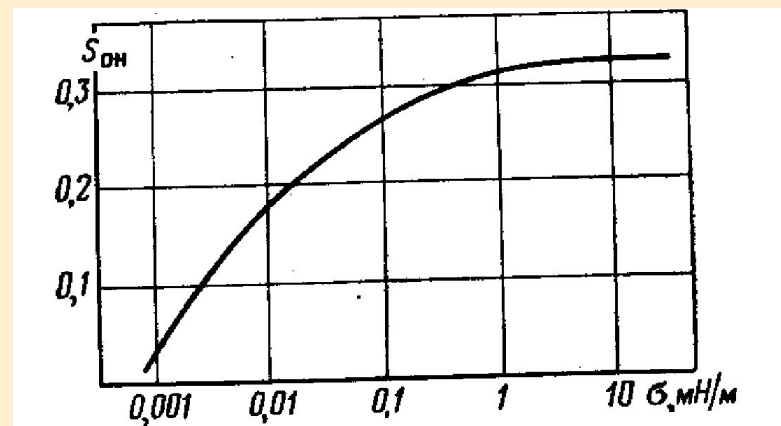
При вытеснении нефти растворами ПАВ они могут диффундировать в значительных количествах в нефть. ПАВ адсорбируются асфальтенами нефти. После контакта нефтей с водными растворами ПАВ происходит существенное улучшение реологических и фильтрационных характеристик нефти в определенных условиях вплоть до полного исчезновения аномалий вязкости.

**Таким образом, применение ПАВ способствует частичному отмыву пленочной нефти, гидрофилизации породы, снижению набухаемости глинистых минералов, ускорению капиллярной пропитки, увеличению фазовой проницаемости нефти.**

Технологии повышающие коэффициент вытеснения нефти, использующие ПАВ, могут быть разбиты условно на три группы. К первой группе относятся процессы, в которых нагнетается раствор, содержащий низкую концентрацию ПАВ 0,05 – 1,00% вес. В этих технологиях предлагается применять, в основном, неионогенные ПАВ типа оксиэтилированных алкилфенолов.

Ко второй группе относятся процессы, в которых в пласт нагнетается раствор, содержащий сравнительно низкую концентрацию ПАВ виде мицеллярного раствора. В этих технологиях чаще всего рекомендуется использовать нефтяные сульфонаты концентрацией от 1 до 5% вес.

В третьей группе технологий используется относительно высокая концентрация ПАВ. Закачиваемая в пласт жидкость состоит из трех и более компонентов и образует микроэмульсию. Основными компонентами микроэмульсии является углеводород, ПАВ, вода, спирты (чаще всего жирные спирты) и соль. Объем закачиваемых в пласт мицеллярных растворов или микроэмульсий составляет 3 – 10% от объема пор пласта.

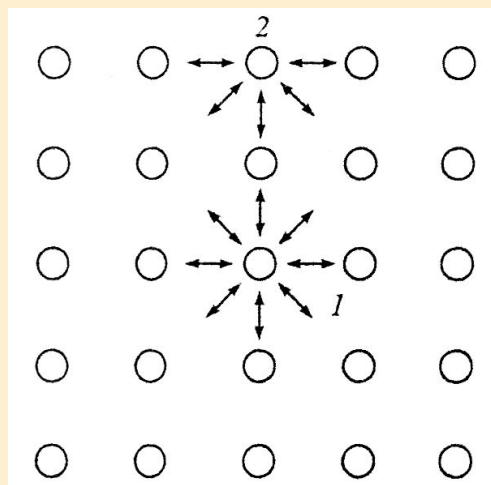


Зависимость остаточной нефтенасыщенности  $S_{он}$  от межфазного натяжения на контакте нефть—вода  $\sigma$

Закачка водорастворимых ПАВ проводится для:

- первичного вытеснения нефти из проницаемых терригенных пластов (малообводненные - до 70% - участки залежи);
- первичного вытеснения нефти из слабопроницаемых терригенных пластов;
- вытеснения нефти из частично заводненных пластов (продукция скважин обводнена на 70- 90%);
- доотмыв остаточной нефти из заводненных пластов (продукция скважин обводнена на 90-95% и выше).

**Поверхностное натяжение** — термодинамическая характеристика поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз, определяемая работой обратимого изотермокинетического образования единицы площади этой поверхности раздела при условии, что температура, объем системы и химические потенциалы всех компонентов в обеих фазах остаются постоянными.



### **Факторы, влияющие на межфазное натяжение**

Межфазное натяжение на границе раздела масло/вода, зависит от факторов, которые могут изменить коэффициент поверхностного распределения и разность полярности в двух фазах. Чем ближе коэффициенты поверхностного распределения в двух фазах и чем меньше разность полярности, тем ниже межфазное натяжение.

Наиболее важными параметрами для достижения низких МФН в системе вода/масло/ПАВ/электролит являются средняя молекулярная масса, молекулярная структура и концентрация ПАВ, концентрация и тип электролита, средняя молекулярная масса масляной фазы и ее структура, температура и возраст системы.

Салагер др. (1979b) классифицировали переменные, которые влияют на поведение фазы на три группы:

- (1) переменные состава (факторы, связанные с компонентами системы): структура ПАВ, алкан-углеродное число нефти, минерализация, тип и концентрация спирта;
- (2) внешние переменные: температура и давление;
- (3) двухпозиционные переменные: концентрация ПАВ и отношение вода/масло.

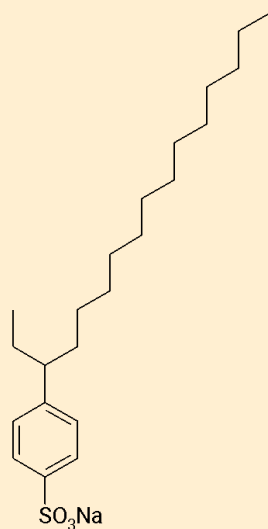
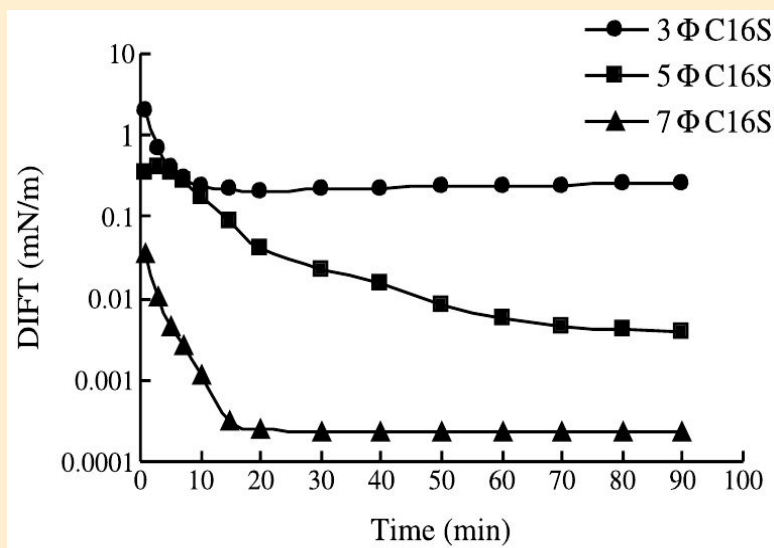
## *Влияние структуры ПАВ*

Обширные исследования ПАВ установили четкую взаимосвязь между структурой ПАВ и свойствами среды. Например, диапазон минерализации, в котором поверхностно-активное вещество проявляет наибольшую межфазную активность, в первую очередь зависит от молекулярной массы ПАВ ( $M_r$ ). По мере увеличения  $M_r$  ПАВ, оптимальная минерализация для получения низкого МФН уменьшается (Морган и др., 1977).

С увеличением длины гидрофобной части, степень солюбилизации увеличивается и оптимальная минерализация уменьшается. Слабо гидрофобные функциональные группы, такие как окись пропилена (ПО) характеризуются тем, что имеют подобные межфазные свойства и, как правило, увеличивают ширину области сверхнизкого межфазного натяжения. Добавление этих гидрофобных групп снижает оптимальную минерализацию и добавляет устойчивость к ионам кальция, таким образом, знание степени пропоксирования может быть использовано для применения ПАВ в конкретных условиях (состав сырой нефти, температура и минерализация).

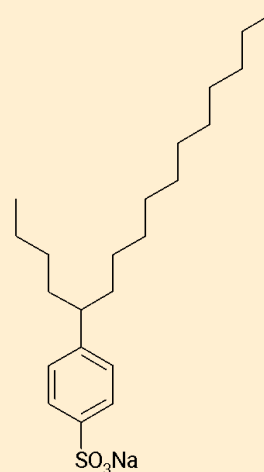
Подобное явление наблюдается и при присоединении этиленоксида (ЭО) или обеих ЭО и ПО групп к поверхностно-активным веществам. К счастью, оба ЭО и ПО являются относительно недорогие химикаты. Таким образом, они являются одними из самых практичных способов адаптировать ПАВ к желаемым условиям, а также к повышению его производительности (Левитт и др., 2006).

Поверхностная энергия  $\text{CH}_3$ -группы меньше, чем  $\text{CH}_2$ -группы, поэтому, чем больше  $\text{CH}_3$  групп присутствует во внешнем слое, тем ниже будет межфазное натяжение. Для молекул с длинной липофильной группой при адсорбции на границе раздела углеводородная цепь будет не полностью растягиваться к масляной фазе, а скручиваться и ориентировать  $\text{CH}_2$ -группы к наружному слою.



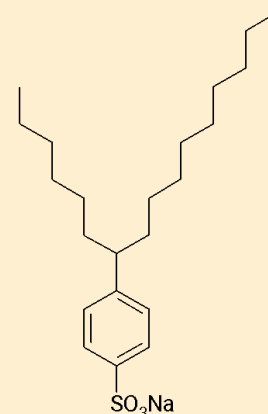
4-(1-этилтетрадецил)бензол-сульфонат натрия

**3 Φ C16S**



4-(1-бутилдодецил)бензол-сульфонат натрия

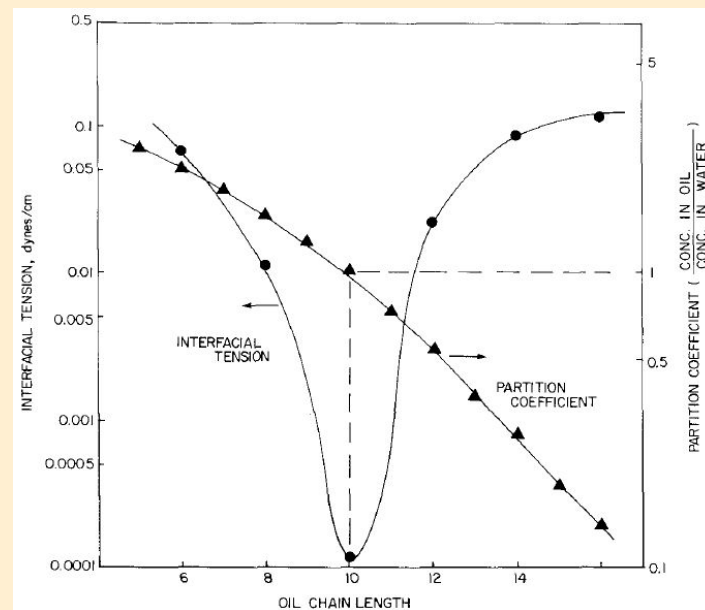
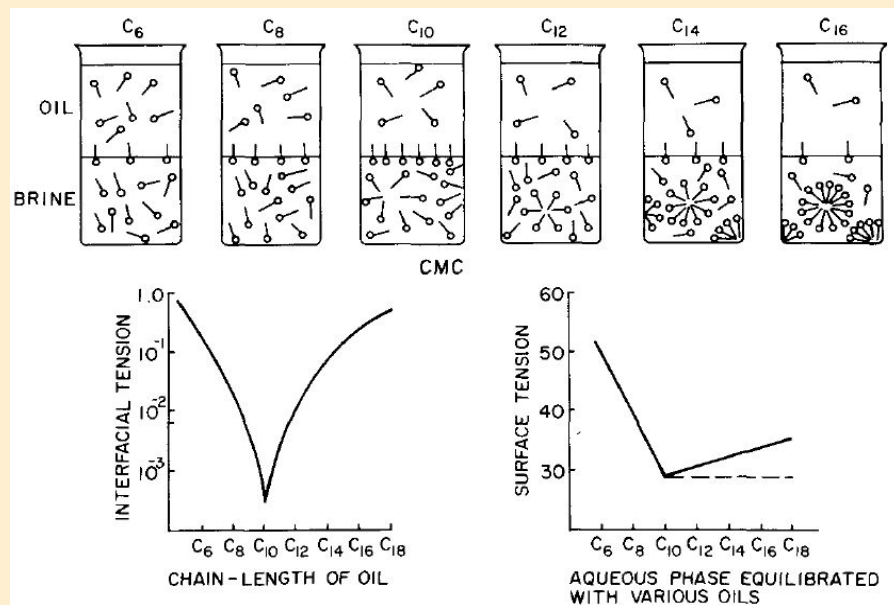
**5 Φ C16S**



4-(1-гексилдецил)бензол-сульфонат натрия

**7 Φ C16S**

Представлением средней длины углеродной цепи смеси углеводородов (например, нефти) является **эквивалентное алкан-углеродное число ЭАУЧ** (по аналогии с EACN – equivalent alkane carbon number). В качестве иллюстрации, пентан, гексан и гептан имеют алкановые углеродные числа 5, 6 и 7 соответственно. Смесь, содержащая 1 моль пентана и 1 моль гексана, будет иметь ЭАУЧ 5,5.

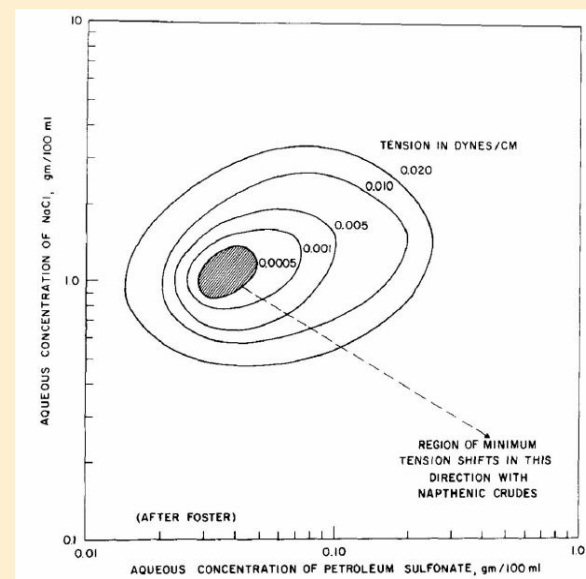


$$(EACN)_{oil} = \sum_i (EACN)_i X_i \quad (1)$$

Основываясь на этой концепции, система сырая нефть/ПАВ/рассол должна иметь фазовое поведение (например, оптимальную минерализацию, минимумы МФН) аналогичное поведению системы чистый алкан/ПАВ/рассол, чьи алкан-углеродные числа одинаковы с эквивалентными алкан-углеродными числами нефти.

## Влияние содержания электролита

С изменением концентрации соли в водной фазе, изменяется коэффициент распределения ПАВа между маслом и водой, что влияет на достижение ультранизкого межфазного натяжения. Концентрация поверхностно-активного вещества в масляной фазе возрастает с увеличением концентрации соли в водной фазе. При низких концентрациях соли, большинство ПАВ остается в водной фазе и, следовательно, концентрация ПАВ очень мала на границе раздела и в масляной фазе. При высоких концентрациях соли, поверхностно-активное вещество предпочтительно растворяется в масляной фазе и, следовательно, его концентрация на границе раздела и в водной фазе мала. В промежуточной концентрации соли, однако, концентрация ПАВ в масляной фазе и воде равна. Эта промежуточная концентрация соли называется оптимальной минерализацией. Коэффициент распределения при оптимальной минерализации в фазах нефть/вода равен единице и концентрация ПАВ на границе нефть-вода является самой высокой, что способствует достижению сверхнизкого МФН.

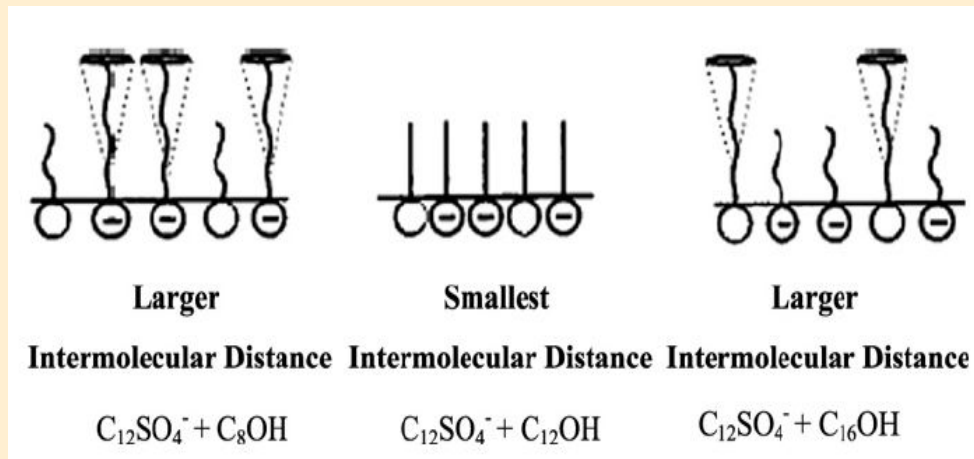




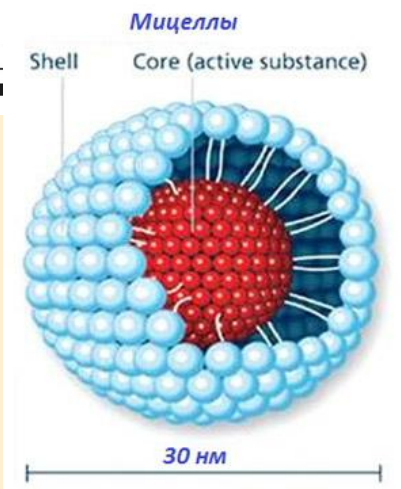
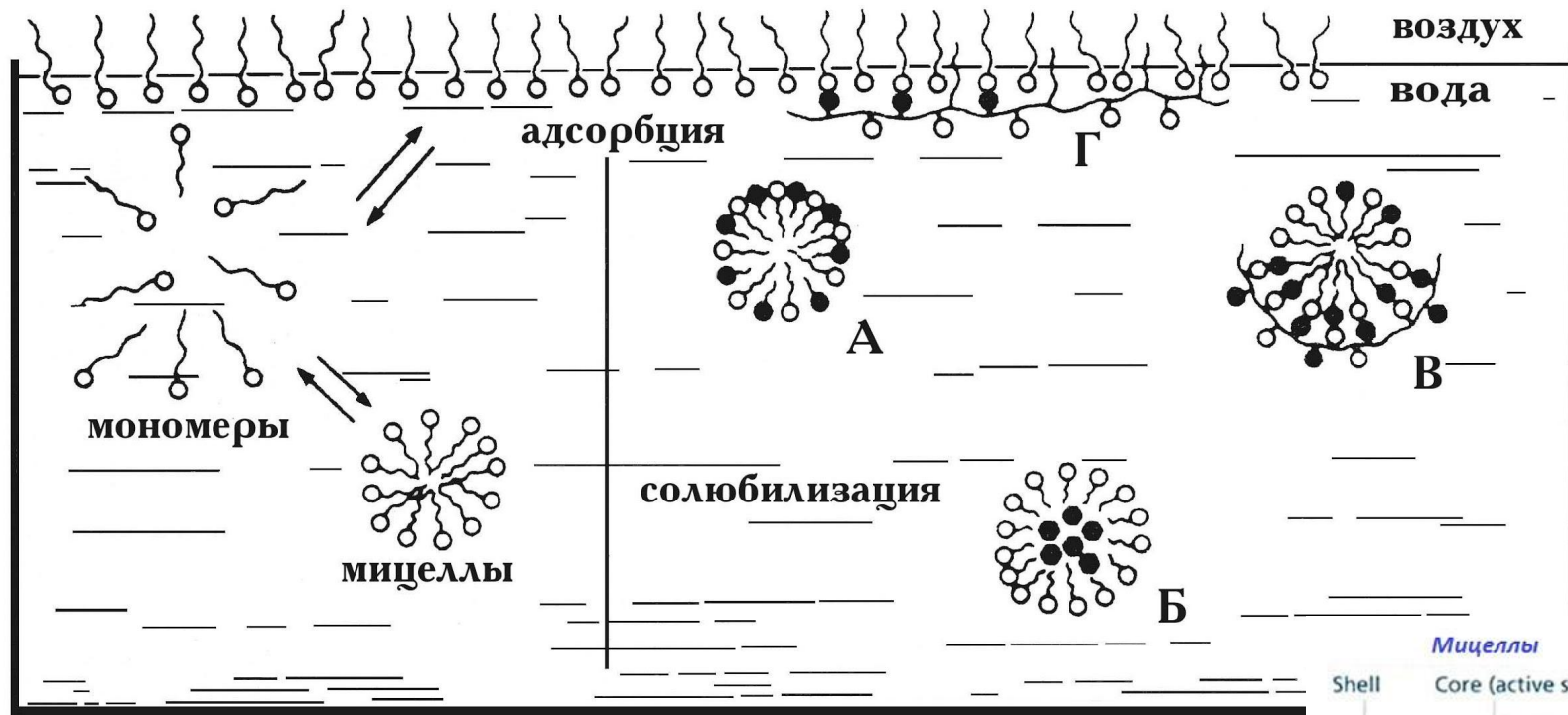
## *Влияние добавки спирта*

Добавление додеканола к раствору додецилсульфата натрия (ДДСН) способствует более плотной упаковке ПАВ на границе раздела фаз гексан/вода за счет адсорбции, чего не наблюдается без добавления спирта.

Наличие додеканола в масляной фазе приводит к увеличению количества додецилсульфата натрия до 23%, который распределяется на границе раздела гексадекан/вода, по отношению к случаю, когда спирт не присутствует в масляной фазе или в случае добавления спиртов с другой длиной цепи. Когда длины цепи являются одинаковыми, то ван-дер-ваальсовы взаимодействия между гидрофобными хвостами максимальны. Другие спирты ( $C_8OH$ ,  $C_{10}OH$ ,  $C_{14}OH$ ,  $C_{16}OH$ , и  $C_{18}OH$ ) не эффективны в повышении адсорбции ДДСН на границе раздела, потому что разница в длине цепи между спиртами и ДДСН приведет к «вилянию хвоста».



# Адсорбция, образование мицеллы, солюбилизация и взаимодействие на поверхности мицеллы



Солюбилизация – это растворение под действием ПАВ нерастворимых в данной жидкости веществ. Процесс солюбилизации можно рассматривать как распределение труднорастворимого вещества между истинным раствором и мицеллами ПАВ. Очевидно, что абсолютно нерастворимые вещества не будут и солюбилизироваться, так как их переход от частиц или капель в мицеллы должен происходить через молекулярный раствор.

Для водных растворов характерна солюбилизация маслоподобных гидрофобных веществ – углеводов, дисперсных красителей и др. веществ, которые хорошо растворяются в углеводородных жидкостях и трудно растворяются в воде.

Подобные коллоидные растворы аналогичны высокодисперсным эмульсиям прямого (м/в – «масло в воде») и обратного (в/м – «вода в масле») типов. Однако, в отличие от эмульсий, которые представляют собой грубодисперсные системы с четко выраженной поверхностью раздела фаз, обладают избыточной поверхностной свободной энергией и требуют для своего получения затраты работы, мицеллярные растворы ПАВ с солюбилизированным веществом обладают термодинамической устойчивостью, хотя и являются двухфазными системами.

Солюбилизация возможна только после образования мицелл. Солюбилизацию выражают либо по аналогии с растворимостью как количество вещества в единице объема раствора ПАВ, т.е. моль/л, либо относят к одному молю мицеллярного ПАВ (тогда говорят о молярной солюбилизации, её размерность будет моль солюбилизата/моль ПАВ).

- Солюбилизация начинает проявляться только после того,
- как в растворе ПАВ образуются первые мицеллы. После
- этого в определенной области концентраций молярная
- солюбилизация растет вследствие того, что в этой
- области концентраций увеличивается как число мицелл,
- так и их размер. После завершения формирования сфери-
- ческих мицелл (точка А) молярная солюбилизация остается
- постоянной вплоть до той концентрации, когда при
- второй критической концентрации мицеллообразования
- сферические мицеллы не начнут перестраиваться в сферо-
- цилиндрические, у которых солюбилизационная емкость
- выше, чем у сферических мицелл.

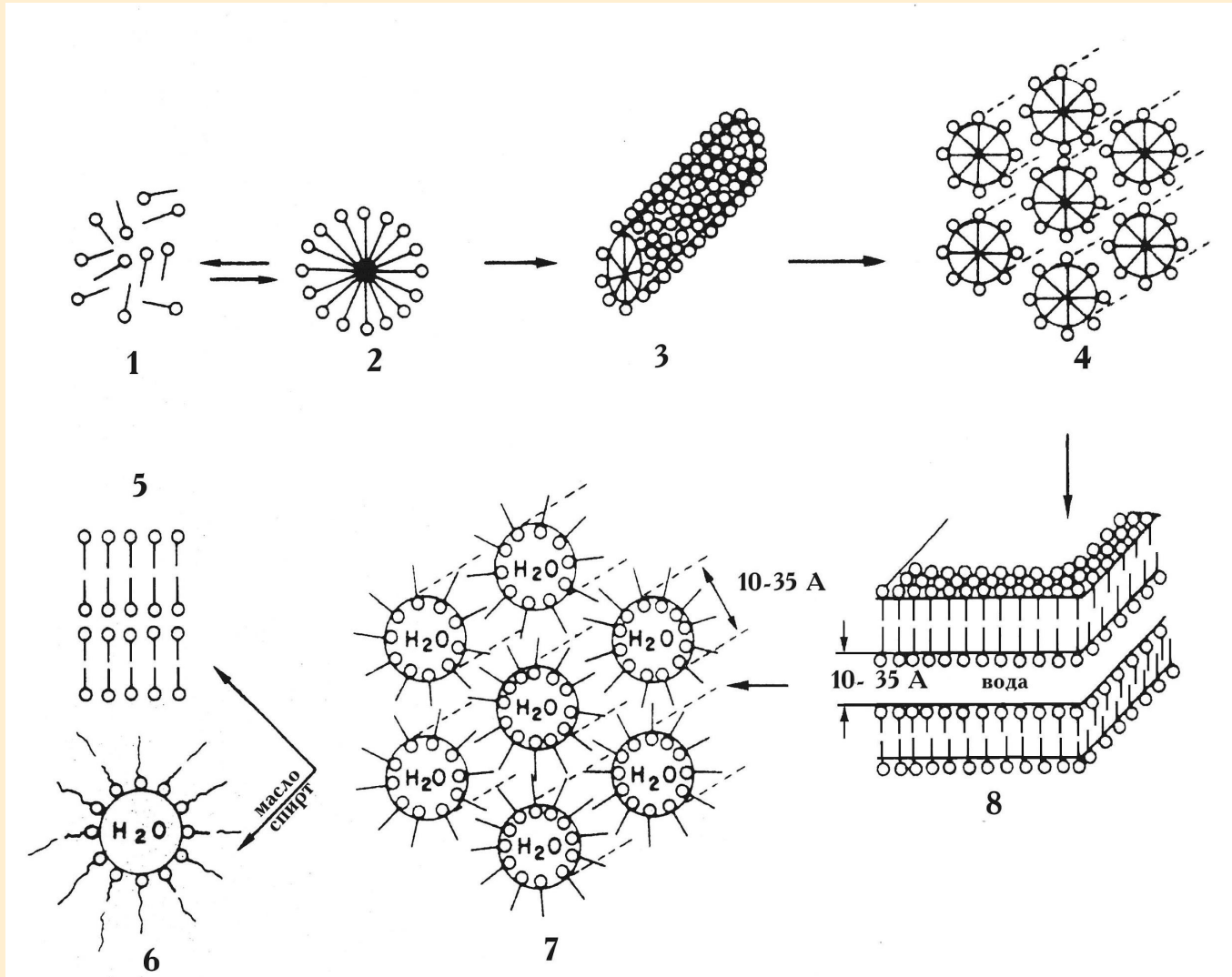


•После завершения образования таких мицелл (точка В) их солюбилизационная емкость также остается постоянной в некоторой области концентраций до тех пор, пока эти мицеллы не начнут перестраиваться в ламеллярные при третьей критической концентрации мицеллообразования. В слоистых мицеллах нет предела солюбилизации, так как солюбилизированное вещество располагается между слоями ПАВ в области их углеводородных радикалов, где может располагаться неограниченное количество солюбилизата.

•Введением в растворы ПАВ различных добавок, способных изменить размер мицелл, например, солей (электролитов), низших и высших спиртов и т.д., можно регулировать солюбилизирующую способность. Введением низших спиртов можно произвести даже инверсию фаз, аналогично тому, как это происходит в эмульсиях. Повышение температуры обычно способствует солюбилизации, хотя известны случаи более сложного влияния температуры на солюбилизацию, особенно в растворах неионогенных ПАВ.

## Образование структур в растворе ПАВ

1 – мономеры; 2 – мицелла; 3 – цилиндрическая мицелла (случайно ориентированная); 4 – гексагональная упаковка цилиндрических мицелл; 5 – кристалл поверхностно-активного вещества; 6 – микроэмульсия; 7 – гексагональная упаковка цилиндров воды; 8 – ламелярная мицелла.



## Применение мицеллярных растворов (МР)

Механизм вытеснения нефти мицеллярными растворами и микроэмульсиями, несмотря на большую работу по изучению процесса извлечения нефти, сделанную в лабораторных и полевых условиях, до сих пор далеко не ясны.

Технологии мицеллярного воздействия применяют при площадном и линейном однорядном заводнении, многорядные системы расстановки скважин не пригодны для применения этого метода в силу нерационального расхода дорогостоящего вытесняющего агента. Для повышения охвата пласта рекомендуется закачивать последовательно в пласт МР и полимерные растворы.

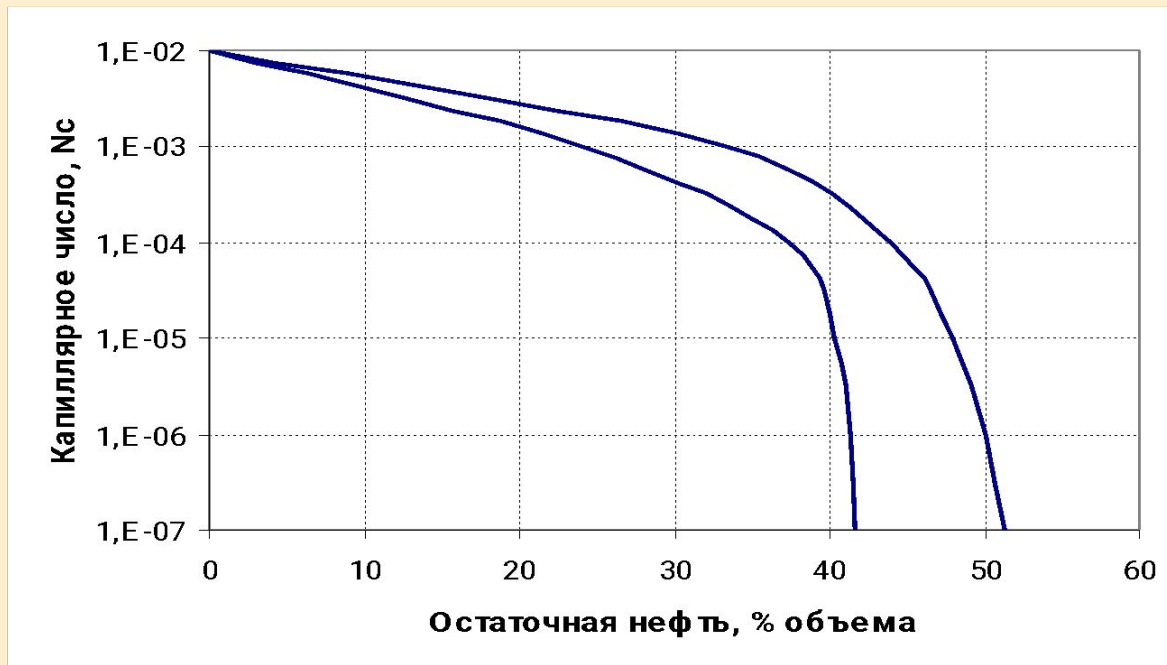
В механизме вытеснения нефти из однородного пласта на границе раздела фаз важны параметры: поверхностное натяжение; вязкость на границе раздела; заряд на границе раздела фаз; краевой угол смачивания.

Для успешного осуществления процесса вытеснения нефти поверхностное натяжение на границе раздела должно быть порядка  $10^{-3}$  дин/см. Кроме того, определяющую роль в этих процессах играет соотношение капиллярных и гидродинамических сил при прохождении капли нефти через сужение пор. Для количественной оценки влияния этого соотношения было введено понятие “капиллярное число”:

$$N_c = \frac{\mu_v V}{\sigma \cdot m}$$

где:  $\mu_v$  - вязкость на границе раздела фаз;  
 $V$  – линейная скорость фильтрации;  
 $\sigma$  - межфазное натяжение;  
 $m$  – пористость породы.

Капиллярное число по своему физическому смыслу представляет собой соотношение вязкостных и поверхностных сил.



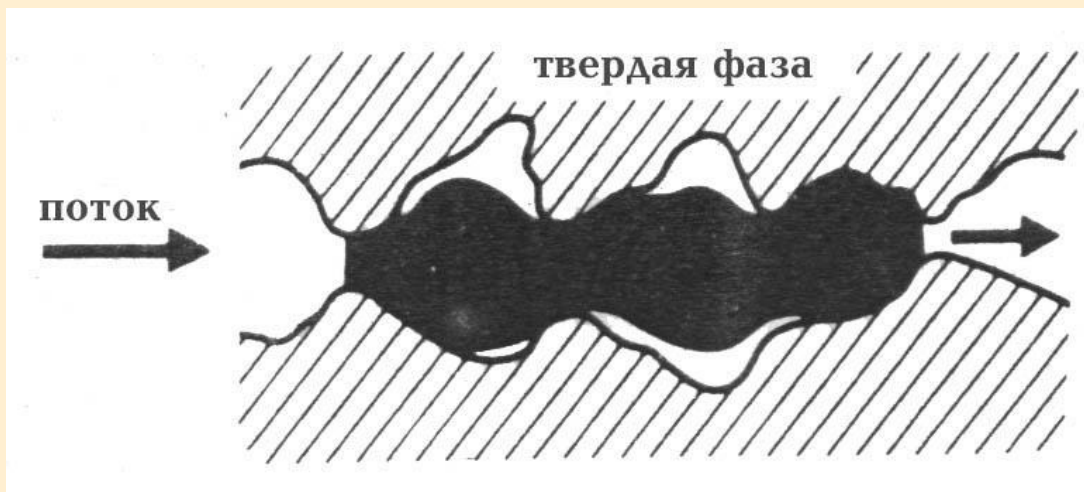
$$N_c = \frac{\mu_v V}{\sigma \cdot m}$$

### Зависимость остаточной нефтенасыщенности от капиллярного числа

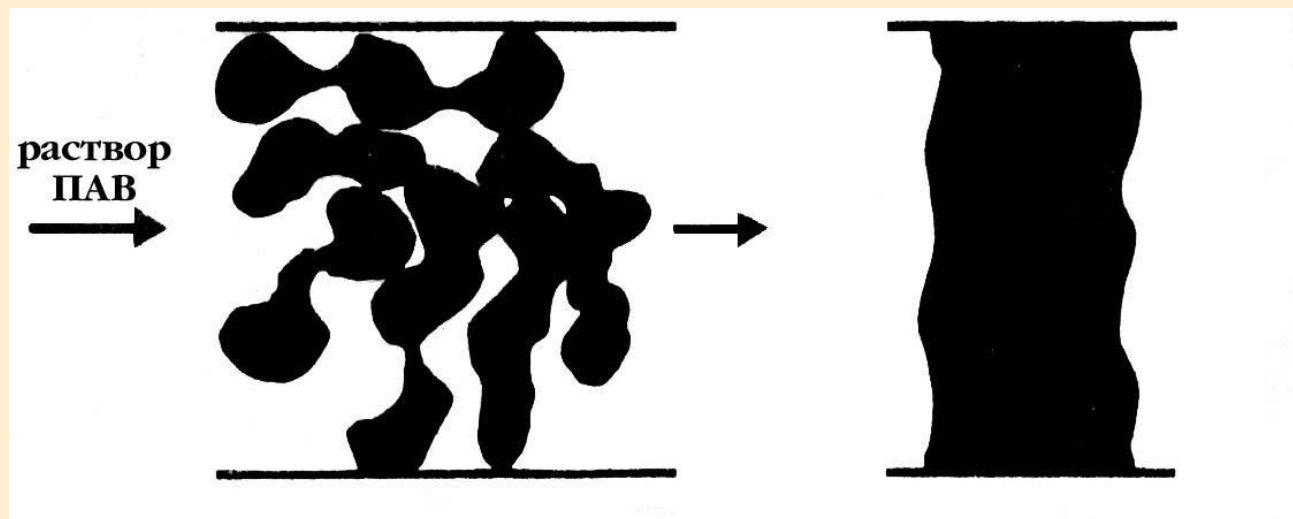
Полное вытеснение нефти из керна наблюдается при капиллярном числе  $10^{-1} - 10^{-2}$ . Анализ параметров, входящих в формулу капиллярного числа, показывает, что значительно увеличить гидродинамические силы в реальном пласте практически невозможно. Поэтому, чтобы добиться практически полного вытеснения нефти необходимо снизить поверхностное натяжение на границе вытесняемой и вытесняющей фаз по крайней мере в 10000 раз.

- Наиболее эффективно понижают поверхностное натяжение нефтяные сульфонаты с эквивалентным распределением массы, близким или симметричным относительно среднего значения. Минимальное поверхностное натяжение может быть получено регулированием содержания электролита в водной фазе. В повышении поверхностной активности сульфонатов нефти хлорид натрия более эффективен, чем сульфат, карбонат или триполифосфат натрия. Для получения низких межфазных натяжений различные типы нефтей требуют различные оптимальные концентрации электролита и различных эквивалентных масс нефтяных сульфонатов.



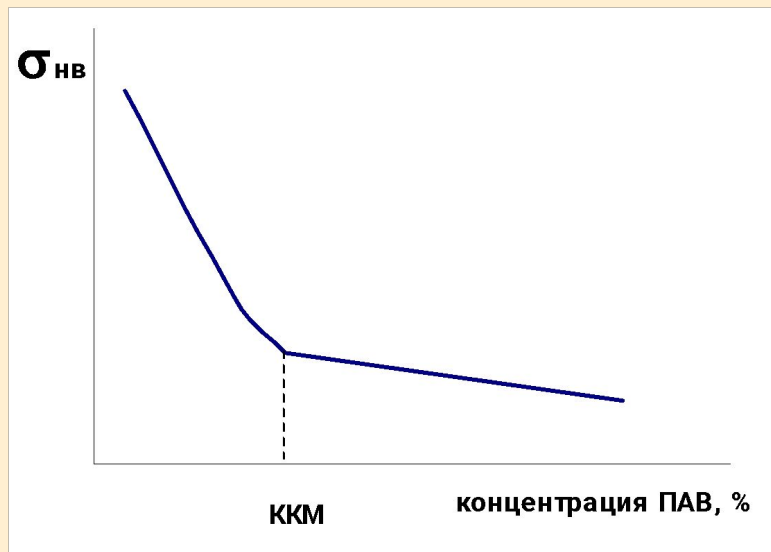


Движение ганглий нефти через узкие отверстия пор; необходимое условие: очень низкое межфазное натяжение



Образование непрерывной зоны нефти посредством коалесценции вытесненных ганглий нефти; для этого желательна очень низкая межфазная вязкость

Физико-химическая и коллоидная основа действия МР в пласте: при растворении ПАВ в воде происходит их адсорбция на поверхности раздела фаз. Вследствие адсорбции на поверхности раздела устанавливается более высокая концентрация ПАВ, чем в объеме раствора. Выше критической концентрации, зависящей от структуры молекул ПАВ и физико-химических условий, эти молекулы ПАВ образуют агрегаты, называемые мицеллами. Такую концентрацию называют критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).



ККМ - критическая концентрация мицеллообразования

ККМ - важнейший параметр мицеллярных растворов.

Существует сравнительно узкая область концентраций, ниже которой мицеллы практически не образуются, тогда как при более высокой концентрации добавленное ПАВ образует мицеллы. ККМ, определяется как концентрация ПАВ, при которой в его растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами) индивидуальных ПАВ. При концентрации ПАВ выше ККМ резко изменяется ряд свойств раствора.

Эффективность применения ПАВ как МУН неоднозначна - от признания положительного факта их применения до отрицательного эффекта их использования. Это противоречие можно объяснить, во-первых, сравнительно низкой эффективностью использования ПАВ (повышение нефтеотдачи составляет в среднем 2-3%, уловить которые в промысловых условиях весьма сложно); во-вторых, не универсальностью метода, когда применение ПАВ в конкретных условиях того или иного месторождения не дает положительных результатов.

Как и всякий другой физико-химический метод повышения нефтеотдачи, ПАВ может использоваться в строго определенных геолого-физических условиях.

Для условий первичного вытеснения нефти из залежей терригенного девона эффективность метода составляет от 30 до 150 т, а в среднем 60 т на одну тонну закачиваемого реагента. Прирост коэффициента нефтеотдачи составляет до 3 пунктов.

Для первичного вытеснения нефтей из терригеновых отложений бобриковского горизонта эффективность закачки ПАВ составляет в среднем около 30 т дополнительной нефти на одну тонну закачанного реагента.

Вытеснение нефти из частично заводненных пористых сред малоэффективно, а для доотмыва остаточной нефти практически не применимо.

Применение технологии «разовой» закачки малообъемных оторочек высокой концентрации (5-10%) растворов ПАВ более эффективно, чем долговременного дозирования растворов малой концентрации (0,05%).

## Недостатки:

- высокая адсорбция химического реагента на породе;
- слабая биоразлагаемость неионогенных ПАВ (всего 35-40%), что способствует загрязнению окружающей среды;
- чувствительность к качеству воды - содержанию кислорода, микроорганизмов и химических примесей, которые приводят к разрушения раствора.

## Перспектива:

- - обработка призабойных зон нагнетательных скважин с целью увеличения их приемистости и охвата пласта воздействием;
- - нагнетание слабоконцентрированных (0,05-0,5%) и высококонцентрированных (1-5%) растворов для освоения плотных глинистых коллекторов.