

ÉÎ‡, ‡ 1

î àáàóöëääàö à öí éÑõ

Ñü àëëãöÑéÇÄç àü à öí Äç àááÄ

çöî íöéíÑÄóà èãÄëí éç

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1. $\hat{i} \hat{a} \hat{a} \hat{a} \hat{o} \hat{b} \hat{e} \hat{a} \hat{a} \hat{o} \hat{e} \hat{c} \hat{e} \hat{a} \hat{e} \hat{i} \hat{c} \hat{A} \hat{N} \hat{a} \hat{e} \hat{e} \hat{o} \hat{e} \hat{e} \hat{c} \hat{o} \hat{i} \hat{e} \hat{a} \hat{e} \hat{i} \hat{o} \hat{a}$

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

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

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

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

где n – показатель преломления жидкости.

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

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

где T – температура по шкале Кельвина.

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

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

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

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

По данным различных источников время релаксации моле-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Прочносвязанная вода характеризуется низкой диэлектрической проницаемостью [112].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2. $\text{C}\text{O}\text{A}\text{e}\text{e}\text{ i}\text{ a}\text{a}\text{a}\text{o}\text{O}\text{e}\text{a}\text{a}\text{i}\text{ a}\text{O}\text{i}\text{e}\text{N}\text{e}\text{C}\text{ a}\text{e}\text{e}\text{a}\text{O}\text{N}\text{e}\text{C}\text{A}\text{c}\text{a}\text{u}\text{ a}\text{O}\text{i}\text{A}\text{c}\text{a}\text{a}\text{A}\text{ c}\text{O}\text{i}\text{ i}\text{O}\text{e}\text{i}\text{N}\text{A}\text{O}\text{a}\text{ e}\text{a}\text{A}\text{e}\text{i}\text{e}\text{C}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где V – объем спинового зонда.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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