

Глава 4

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗВЛЕКАЕМЫХ НЕФТЕЙ И ИЗОВИСКОЗНЫХ МОДЕЛЕЙ ПЛАСТОВЫХ НЕФТЕЙ

Пробы нефти для диэлектрических исследований были отобраны из скважины 309 Уршакского и 1806 Арланского нефтяных месторождений, эксплуатирующих пласты соответственно \tilde{N}_1 и C_{II} . Уршакскую и повышенной вязкости арланскую нефти, а также изовискозные модели пластовых нефтей на их основе, готовили по ОСТ 39-195-86. Модель уршакской нефти в петролейном эфире при пластовой температуре 318 К характеризовалась вязкостью 3,04 мПа·с. Вязкость моделей арланской нефти в петролейном эфире, керосине и бензине БР-2(С2-80/120) при пластовой температуре 297 К составляла 11,8 мПа·с.

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

4.1. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВИДОВ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В НЕФТЯХ И ИХ МОДЕЛЯХ

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

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

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

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

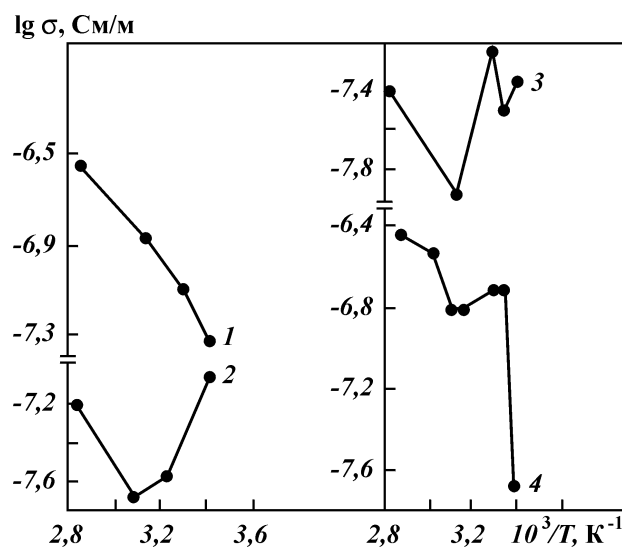


Рис. 4.1. Температурные зависимости удельной электропроводности σ , характеризующие первую релаксацию в спектрах уршакской нефти (1) и вторую в спектрах уршакской нефти (2), модели арланской нефти в керосине (3), модели уршакской нефти в петролейном эфире (4)

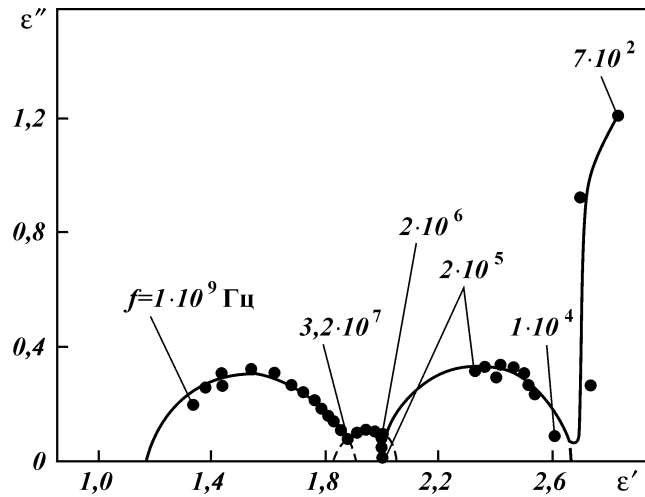


Рис. 4.2. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости арланской нефти при температуре 293 К:
 $f = 7 \cdot 10^2$; $2 \cdot 10^5$; $2 \cdot 10^6$; $3,2 \cdot 10^7$; $1 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для первой, второй, третьей и последней релаксаций в спектре

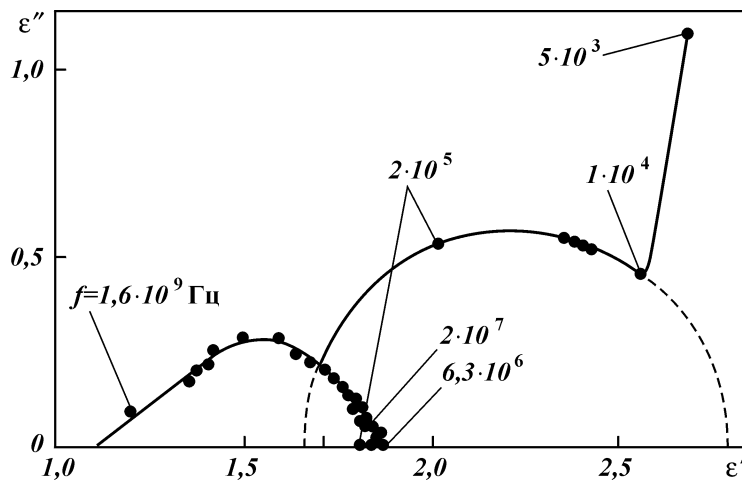


Рис. 4.3. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости арланской нефти при температуре 353 К:
 $f = 5 \cdot 10^3$; $2 \cdot 10^5$; $6,3 \cdot 10^6$; $2 \cdot 10^7$; $1,6 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для первой, второй, третьей и последней релаксаций в спектре

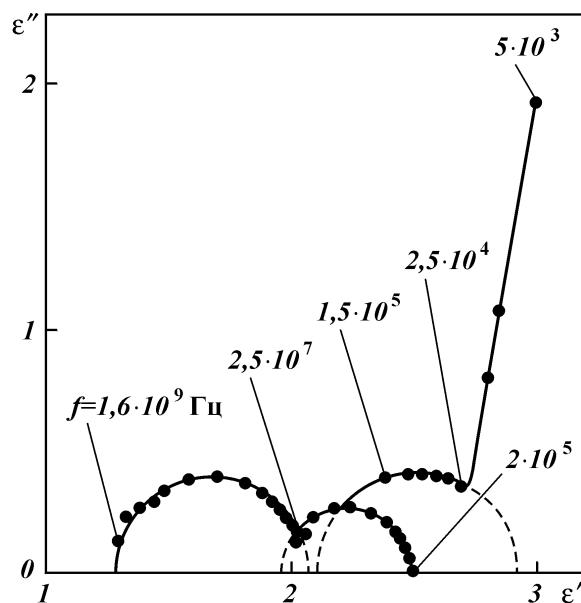


Рис. 4.4. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости модели уршакской нефти в петролейном эфире при температуре 318 К:
 $f = 5 \cdot 10^3$; $2 \cdot 10^5$; $2,5 \cdot 10^7$; $1,6 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для первой, второй и последней релаксаций в спектре

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

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

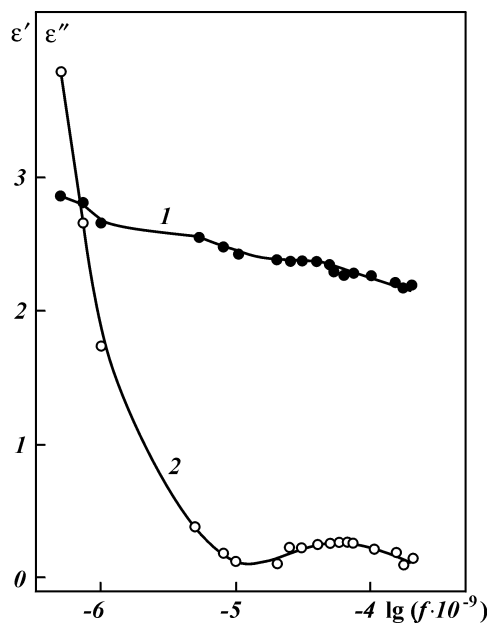


Рис. 4.5. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости в звуковом диапазоне частот электромагнитных колебаний модели арланской нефти в керосине при температуре 293 К:
1, 2 – частотные зависимости соответственно относительной диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ''

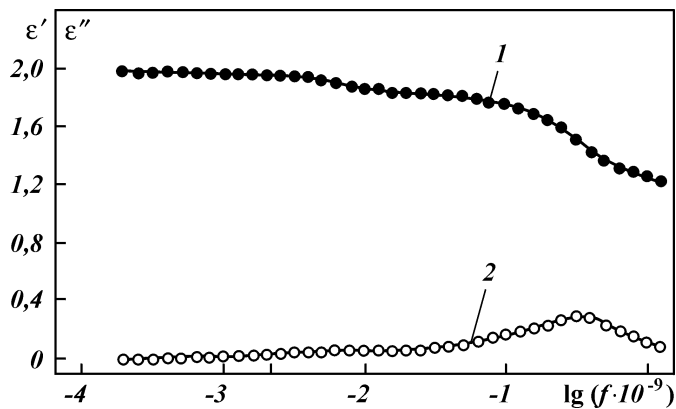


Рис. 4.6. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне радиочастот электромагнитного поля модели арланской нефти в керосине при температуре 293 К:
1, 2 – частотные зависимости соответственно относительной диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ''

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

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

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

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

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

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

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

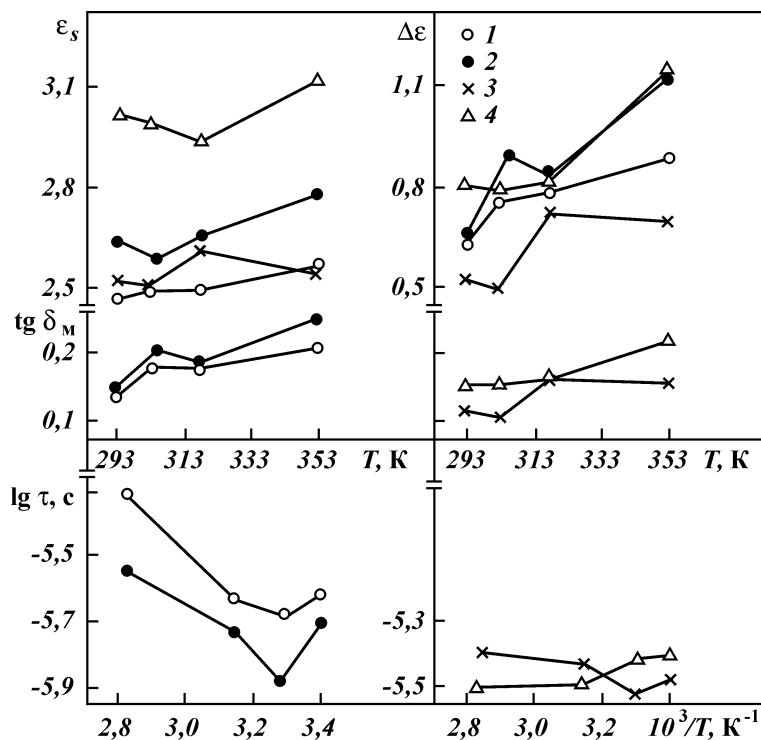


Рис. 4.7. Температурные зависимости диэлектрических параметров, характеризующие первую релаксацию в спектрах уршакской (1) и арланской (2) нефтей, моделей арланской нефти в бензине БР-2 (3) и уршакской нефти в петролейном эфире (4)

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

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

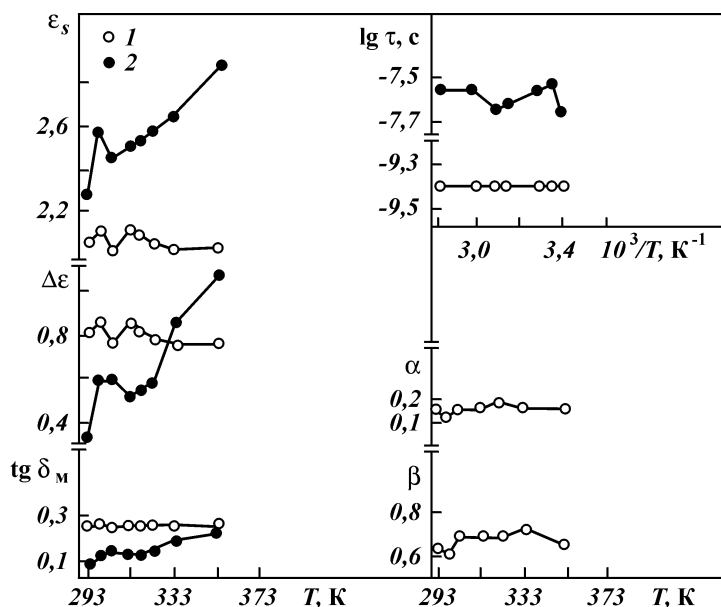


Рис. 4.8. Температурные зависимости диэлектрических параметров для модели уршакской нефти в петролейном эфире:
1, 2 – соответственно вторая и последняя релаксации в спектре

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

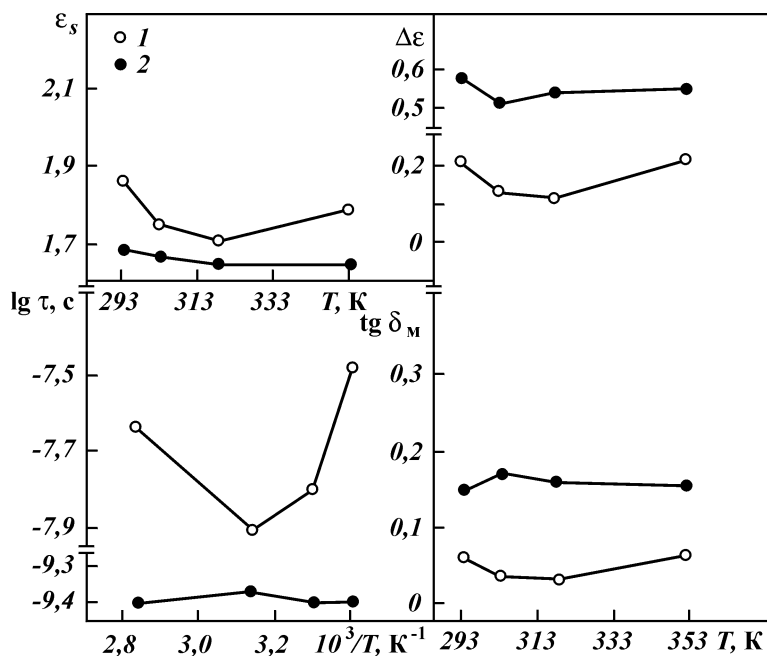


Рис. 4.9. Температурные зависимости диэлектрических параметров, характеризующие вторую (1) и последнюю (2) релаксации в спектрах уршакской нефти

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

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

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

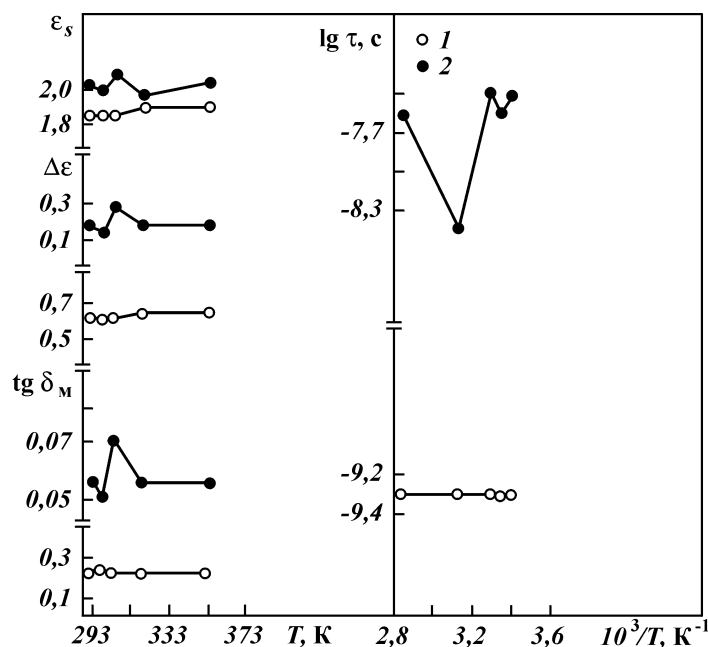


Рис. 4.10. Температурные зависимости диэлектрических параметров для модели арланской нефти в керосине:
1, 2 – соответственно вторая и последняя релаксации в спектре

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

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

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

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

4.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ РАСТВОРИТЕЛЯ № 1

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

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

В диапазоне частот электромагнитного поля от $2 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^9$ Гц в диэлектрических спектрах растворителя № 1 выявлены три релаксации (рис. 4.11 и 4.12).

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

Вторая и последняя релаксация в спектре перекрываются (см. рис. 4.12). Установленная в интервале частот спектра от $2 \cdot 10^5$ до $8 \cdot 10^7$ Гц вторая релаксация подчиняется правилу m -й степени (1.5). Она определяется надмолекулярными структурами, сравнимыми по степени упорядоченности с палочкообразными мицеллами неонов (см. табл. 3.1).

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

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

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

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

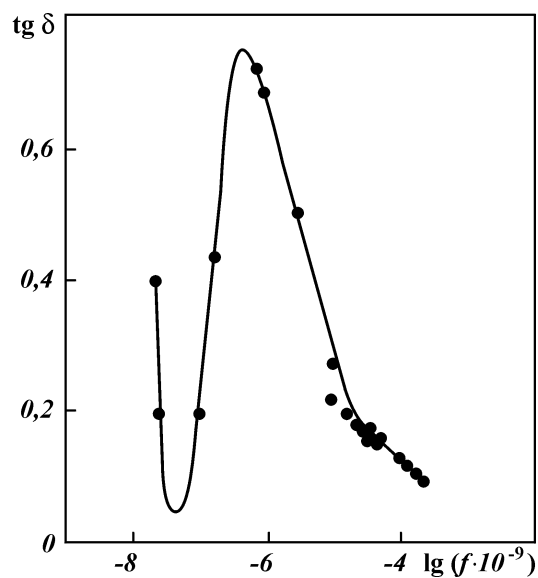


Рис. 4.11. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для растворителя № 1 при температуре 293 К

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

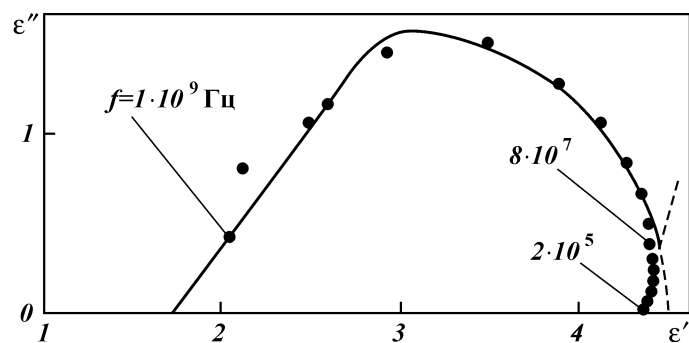


Рис. 4.12. Спектр комплексной диэлектрической проницаемости растворителя № 1 при температуре 293 К:
 $f = 2 \cdot 10^5$; $8 \cdot 10^7$ и $1 \cdot 10^9$ Гц – значение граничных частот соответственно для второй и последней релаксаций в спектре

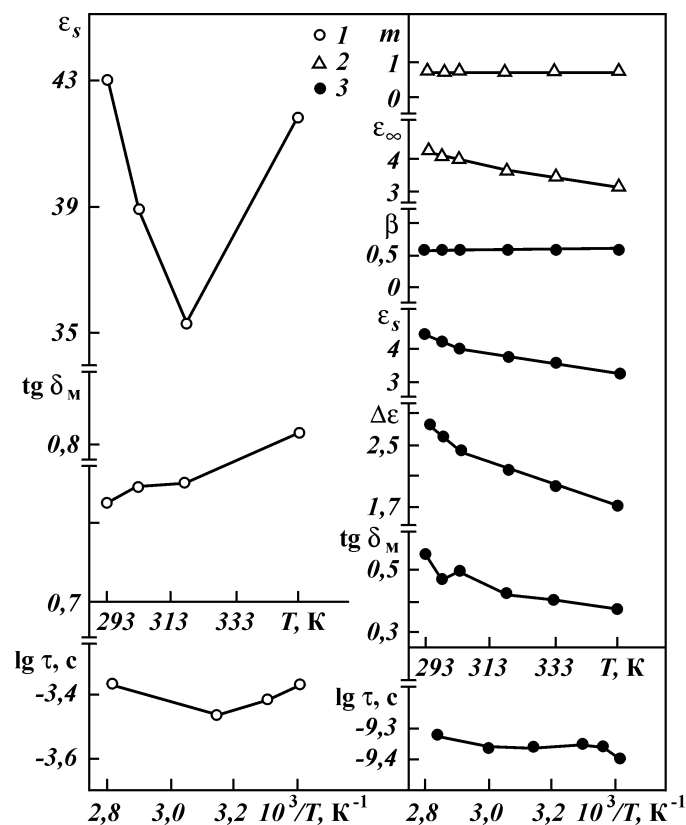


Рис. 4.13. Температурные зависимости диэлектрических параметров для растворителя № 1: 1, 2, 3 – соответственно первая, вторая и последняя релаксации в спектре

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

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

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

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