Міністерство освіти і науки України
Національний університет
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»
Кафедра нафтогазової інженерії та технологій

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИТІСНЕННЯ ЗАЛИШКОВОЇ НАФТИ З МОДЕЛЕЙ ОБВОДНЕНИХ НАФТОВИХ ПЛАСТІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ПОВЕРХНЕВИХ РЕЧОВИН

Розробив студент групи 602-МВ Стеблина Є.М.
Керівник роботи Бугрова Т.М.

2025

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Навчально-науковий інститут нафти і газу
Кафедра нафтогазової інженерії та технологій
Спеціальність 185 Нафтогазова інженерія та технології

До захисту
(завідувач кафедри)
в.о. директора навчально-наукового інституту нафти і газу
Гаврик С.Ю.

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

на тему Дослідження витіснення залишкової нафти з моделей обводнених пластів із використанням поверхневих речовин

Пояснювальна записка

Керівник
к.т.н., доцент каф. НГІТ Бугрова Т.М.
посада, наук. ступінь, ПІБ
Бугрова 17.01 2025
підпис, дата,

Виконавець роботи
Стеблина Єгор Миколайович
студент, ПІБ
група *602-МВ*
17.01 2025
підпис, дата

Консультант за 1 розділом
к.т.н., доц. каф. НГІТ Бугрова Т.М.
Бугрова
посада, наук.ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 2 розділом
к.т.н, доц. Федечко Я.О.
посада, наук.ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 3 розділом
к.т.н, доц. Нестеренко Т.М.
посада, наук.ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 4 розділом
к.т.н, доц. Федечко М.М.
посада, *наук.ступінь, ПІБ, підпис*

Дата захисту 21 січня 2025

Полтава, 2025

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

авчально-науковий інститут нафти і газу
афедра нафтогазової інженерії та технологій
світньо-кваліфікаційний рівень: *Магістр*
пеціальність *185 Нафтогазова інженерія та технології*
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
(Завідувач кафедри НГІТ в.о. директора навчально-наукового інституту нафти і газу Гаврик С.Ю.
"17" січня 2025 року

З А В Д А Н Н Я
НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Стеблина Єгор Миколайович
(прізвище, ім'я, по батькові)

. Тема роботи: *Дослідження витіснення залишкової нафти з моделей обводнених афтових пластів із використанням поверхневих речовин*

Керівник роботи Бугрова Тетяна Миколаївна, к.т.н., доцент кафедри НГІТ
прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

атверджені наказом закладу вищої освіти від "09" серпня 2024 року № 818-ф

. Строк подання студентом роботи 17 січня 2025 року

. Вихідні дані до роботи *1. Науково-технічна література, періодичні видання, атенти на винаходи, конспекти лекцій. 2. Проекти розробки чи технологічні схеми озробки родовищ (за необхідності). 3. Геологічні звіти та звіти фінансової діяльності підприємств за профілем роботи. 4. Технологічні режими роботи свердловин та експлуатаційні карточки свердловин.*

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

Вступ 1 Інформаційно-оглядова частина.
2. Експериментальна частина.
3. Теоретична частина (Аналітика. Моделювання).
4. Впровадження результатів досліджень. Висновки по проекту.

5. Перелік графічного матеріалу

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1.	к.т.н., доц. каф. НПІТ Бугрова Т.М.	Бугрова	Бугрова
2.	к.т.н., доц. Гедгелко Л.О		
3.	к.т.н, доц. Шестеренко Т.М.		
4	к.т.н., доц. Гедгелко М.М.		

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Етапи підготовки	Термін виконання
1	Інформаційно-оглядова частина	14.10-3.1
2	Експериментальна частина	4.11-24.1
3	Теоретична частина (Аналітика. Статистика. Моделювання)	25.11-15.1
4	Впровадження результатів досліджень	16.12-05.0
5	Оформлення та узгодження роботи	06.01-12.0
6	Попередні захисти робіт	13.01-17.0
7	Захист магістерської роботи	21.01

Студент _____ **Стеблина Є.М.**
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи Бугрова **Бугрова Т.М.**
(підпис) (прізвище та ініціали)

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ.....4
ВСТУП.....5
АНОТАЦІЯ.....7
1.ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОБВОДНЕНИХ НАФТОВИХ ПЛАСТІВ І ЗАЛИШКОВОЇ НАФТИ.....8
1.1. Джерела та шляхи надходження води в нафтові пласти.....8
1.2. Форми та види залишкової нафти.....13
1.3. Вплив факторів на переміщення залишкової нафти та регенерацію виснажених покладів.....18
1.4. Роль ПАР у технологіях підвищення нафтовилучення.....25
2. В'ЯЗКОПРУЖНІ ВОДНІ РОЗЧИНИ ЦВІТТЕР-ІОННИХ ПАР ДЛЯ ЗБІЛЬШЕННЯ НАФТОВІДДАЧІ ПЛАСТІВ.....30
2.1. Експериментальна частина.....30
2.2. Аналіз результатів дослідження цвітер-іонних ПАР для збільшення нафтоввідачі обводненого пласта.....32
2.3. Літолого-фізичні критерії вибору методу обробки призабійної зони пласта.....37
3.ДОСЛДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ПАР ДЛЯ ВИТІСНЕННЯ ЗАЛИШКОВОЇ НАФТИ.....41
3.1. Вплив молекулярно-поверхневих властивостей системи "нафта-вода-порода" на фільтраційні характеристики.....42
3.2. Вплив техніко-технологічних факторів на проникність ПЗП.....51
3.3. Механізм відновлення природної проникності ПЗП при обробці її ПАР.....63
3.4. Фізико-хімічні основи застосування ПАР для відновлення природної проникності ПЗП.....68

4.ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ПАР ДЯЛ ОБРОБКИ ПРИЗАБІЙЗОЇ ЗОНИ ПЛАСТА.....77

4.1. Геолого-фізичні критерії вибору оптимального типу ПАР.....77

4.2. Геолого-фізичні критерії вибору оптимального режиму обробки.....83

4.3. Технологія обробки призабійної зони пласта ПАР при освоєнні свердловин.....86

ВИСНОВКИ.....89

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....91

Перелік скорочень

1. ПАР- поверхнево активні речовини.
2. ВНК- водно-нафтовий контакт.
3. РІР- ремонтно-ізоляційні роботи.
4. ІННК- імпульсний нейтронно-нейтронний каротаж.
5. ДІВ- джерела іонізуючого випромінювання.
6. ННК- нейтронно-нейтронний каротаж.
7. НГК- нейтронний гамма- каротаж.
8. ІНК- імпульсний нейтронний каротаж.
9. ППТ- підтримка пластового тиску.
10. ВНЗ- водо-нафтова зона.
11. ГТМ- геолого-технічні заходи.
12. ПЗП- привибійна зона пласта.
13. ВФП- відносна фазова проникність породи.
14. ДІВ- джерелами іонізуючого випромінювання.
15. КССБ-1 - конденсована сульфіт-спиртова барда

Вступ

Актуальність теми. Проблема ефективного видобутку залишкової нафти з обводнених нафтових пластів є однією з ключових у сучасній нафтовій промисловості України. Значна частина родовищ, що експлуатуються, перебуває на пізніх стадіях розробки, коли традиційні методи видобутку вичерпують свій потенціал. У таких умовах зростає потреба у впровадженні нових технологій для підвищення нафтовіддачі пластів.

Використання поверхнево активних речовин є перспективним методом для витіснення залишкової нафти. Завдяки своїм унікальним властивостям ПАР знижують міжфазний натяг між нафтою та водою, сприяють руйнуванню водно-газових емульсій і зміні змочуваності порід, що дозволяє підвищити ефективність видобутку. Особливо актуальним є використання цього підходу в умовах обводнення нафтових пластів, яке є типовим для більшості родовищ Західного, Східного та Південного регіонів України.

Економічна та енергетична ситуація в Україні вимагає максимальної ефективності використання наявних ресурсів. Розробка та впровадження методик із використанням ПАР дозволить не лише збільшити видобуток нафти, але й зменшити залежність країни від імпортних енергоресурсів, сприяючи енергетичній незалежності.

Крім того, дослідження витіснення залишкової нафти із застосуванням поверхнево активних речовин відкриває можливості для впровадження екологічно безпечних та економічно ефективних рішень, що відповідає міжнародним трендам і стандартам сталого розвитку. Це також сприятиме інтеграції українських технологій у світову практику розробки нафтових родовищ.

Таким чином, дослідження в цій сфері є не лише науково важливими, але й мають значний практичний інтерес для розвитку нафтової галузі України, економічного зростання та зменшення екологічних ризиків.

Метою роботи є дослідження ефективності витіснення залишкової (нерухомої) нафти з моделей обводнених нафтових пластів із використанням поверхнево активних речовин (ПАР) для підвищення нафтовіддачі пластів та оптимізації процесів розробки родовищ на пізніх стадіях їх експлуатації.

Об'єктом досліджень є обводнені нафтові пласти, які знаходяться на пізніх стадіях розробки, а також фізико-хімічні процеси витіснення залишкової нафти за участю поверхнево активних речовин.

Предметом досліджень є механізми та закономірності витіснення залишкової нафти з обводнених нафтових пластів із використанням поверхнево активних речовин.

Досягнення поставленої мети роботи було реалізовано шляхом виконання таких завдань:

- зібрати, проаналізувати та узагальнити інформацію про нафтові пласти, залишкову нафту та вплив дії ПАР на неї;

- дослідити витіснення залишкової нафти з моделей обводнених нафтових пластів із використанням поверхневих речовин;

- надати характеристику отриманим результатам та проаналізувати поведінку залишкової нафти під впливом ПАР.

Робота виконана за матеріалами різних наукових публікацій, книг, статей та схем обводнених свердловин.

АНОТАЦІЯ

У магістерській роботі досліджено процеси витіснення залишкової нафти із моделей обводнених нафтових пластів із використанням поверхнево активних речовин.

В даній роботі проаналізовано механізми дії ПАР на нафтовмісні породи та вплив їхніх фізико-хімічних властивостей на ефективність витіснення залишкової нафти. Проведено дослідження на ефетивність застосування ПАР на моделі нафтових пластів, що імітують природні умови обводнення. Вивчено вплив концентрації, типу та способу введення ПАР на коефіцієнт нафтовилучення. Особливу увагу приділено дослідженню поверхневого натягу, змочуваності порід і капілярного тиску, а також їх взаємозв'язку з властивостями пласта.

Результати дослідження демонструють, що використання ПАР сприяє зниженню поверхневого натягу на межі "нафта–вода" та покращенню змочуваності, що забезпечує ефективніше витіснення залишкової нафти.

Ключові слова: залишкова нафта, нафтовий пласт, обводнення, поверхнево-активні речовини, витіснення, коефіцієнт нафтовилучення.

1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОБВОДНЕНИХ НАФТОВИХ ПЛАСТІВ І ЗАЛИШКОВОЇ НАФТИ

1.1 Джерела та шляхи надходження води в нафтові пласти

Нафтові пласти відіграють ключову роль у видобутку вуглеводнів, оскільки саме в них концентруються основні запаси нафти. Однак у процесі експлуатації родовищ часто спостерігається явище обводнення пластів, що призводить до зниження дебіту свердловин і погіршення якості нафти, яку видобувають. Для забезпечення ефективного розроблення родовищ важливо розуміти природу нафтових пластів, їхню структуру, властивості та причини обводнення. Нафтовий пласт являє собою природне скупчення нафти в пористих гірських породах, що залягають на значній глибині.

Ключовими параметрами, що визначають властивості пластів, є:

1) Типи колекторів

Колектори - це породи, які мають здатність вміщати нафту і газ.

Основні типи колекторів включають:

- пісковики: мають високу пористість і проникність;
- вапняки і доломіти: характеризуються більш складною пористою структурою, часто з тріщинуватістю;
- глинисті породи: мають низьку проникність, що обмежує їхню роль як колекторів.

2) Основні параметри пластів:

- Пористість: характеризує об'єм пустот, які можуть бути заповнені нафтою.
- Проникність: визначає здатність породи проводити рідини.
- Нафтонасиченість: частка порового простору, заповненого нафтою.

3) Умови формування

Нафтові пласти формуються під впливом біогенних і геологічних процесів в осадових басейнах. Зони скупчення нафти, як правило, розташовані в антиклінальних пастках, утворених за рахунок тектонічних процесів.

4) Обводнення видобувних свердловин процес природний і закономірний, що відбувається внаслідок просування ВНК у внутрішню область покладу, раніше насичену нафтою.

Відбір нафти може супроводжуватися проривами води у вибої свердловини. Причинами проривів можна назвати:

- проникну зональну (за площею) і шарувату (за товщиною пласта) неоднорідність покладу; в'язкісну і гравітаційну нестійкість витіснення; особливості розміщення видобувних і нагнітальних свердловин;
- залягання підошви води; нахил пласта, розтікання фронту витіснення;
- наявність високопроникних каналів і тріщин, особливо в тріщинувато-пористому колекторі;
- негерметичність експлуатаційної колони і цементного кільця.

Здебільшого передчасне обводнення може відбуватися внаслідок:

а) утворення каналів води, що закачується, по площі зонально неоднорідного покладу (охоплення заводненням по площі);

б) конусоутворення підошви води;

в) випереджального просування води найбільш проникними прошарками в неоднорідному шаруватому пласті (охоплення за товщиною пласта);

г) прорив води по високопроникних тріщинах;

д) надходження води з верхніх, середніх і нижніх водоносних пластів внаслідок негерметичності колони і цементного кільця.

Передчасне обводнення пластів і свердловин призводить до істотного зниження поточного видобутку нафти і кінцевої нафтовіддачі (вода марно циркулює промитими зонами, а в пласті залишаються частинки нафти), до великих економічних втрат, пов'язаних із підйомом на поверхню, транспортуванням, підготовкою і зворотнім закачуванням у пласт великих об'ємів води, із необхідністю прискореного введення в розробку нових родовищ для компенсації недоборів нафти. Проблема боротьби з обводненням пластів і свердловин стає дедалі актуальнішою.

5) Методи боротьби з обводненням

Для боротьби з передчасним обводненням пластів і свердловин застосовують першу групу методів регулювання процесу розробки. Зменшення каналів і конусоутворення води можна досягти оптимізацією технологічних режимів роботи свердловин, а запобігання випереджальному руху води по високопроникному пласту багатопластового родовища застосуванням методів одночасно-роздільної експлуатації.

Розробка нафтових покладів в умовах витіснення нафти водою супроводжується відбором значних об'ємів пластової води при обводненості до 98 % і більше. Тому підкреслимо, що здійснення ізоляційних (ремонтно-ізоляційних) робіт (РІР) є доцільним лише у випадках передчасного обводнення свердловин. Основним призначенням РІР слід вважати забезпечення оптимальних умов вироблення пласта для досягнення проектного коефіцієнта нафтовіддачі.

Для вивчення шляхів надходження води застосовують промислово-геофізичні методи дослідження: у необсаджених свердловинах електрокаротажі; в обсаджених методи закачування радіоактивних індикаторів (ізотопів), термометрію, імпульсний нейтронно-нейтронний каротаж (ІННК), закачування азоту тощо. Однак ці методи ще не завжди надійні. Тому питання про можливість ізоляції припливу води часто доводиться вирішувати дослідним шляхом, на підставі результатів самих ізоляційних робіт.

Класифікація ізоляційних робіт і методів ізоляції. Залежно від мети всі РІР можна поділити на три види:

-ліквідація негерметичності обсадних колон і цементного кільця;

-відключення окремих пластів;

-відключення окремих обводнених (вироблених) інтервалів пласта, незалежно від їхнього місця розташування за товщиною і характеру обводнення (підошовна вода, контурна, закачувана), а також регулювання профілю закачування води в нагнітальних свердловинах.

Шляхом припливу води та її поглинання можуть бути пори, тріщини, каверни та інші канали різного розміру. З технологічних позицій методи ізоляції припливу і регулювання профілю прийомистості води доцільно розділити за ступенем дисперсності ізолюючих (тампонуючих) матеріалів на чотири групи з використанням:

- тампонувальних розчинів, що фільтруються в пори пласта;
- суспензій тонко-дисперсних тампонувальних матеріалів;
- суспензій гранульованих (подрібнених) тампонувальних матеріалів;
- механічних пристосувань і пристроїв.

Нині запропоновано безліч різних тампонувальних матеріалів. Механізми створення тампонувальних бар'єрів ґрунтуються на відомих фізичних явищах і хімічних реакціях (взаємодія реагентів між собою або з пластовими флюїдами, полімеризація, поліконденсація, диспергування, плавлення, кристалізація, кольматація, гідрофобізація та ін.). Тампонувальний бар'єр у результаті може бути представлений гелем, емульсією, піною, дисперсним осадом або твердим тілом, при цьому він повинен витримувати градієнти тиску, що створюються в пласті. Ці матеріали можна створювати на основі різних смол (ТСД-9, ТС-10), розчинів полімерів (гіпан, ПАА, метас, тампакрил тощо), органічних сполук (в'язка дегазована нафта; вуглеводневі розчинники, насичені мазутами, бітумом, парафіном; емульсії нафти, нафтосернокислотні суміші тощо), крем'янистих сполук (нафтовокислотні суміші), кремнистих з'єднань (нафтовокислотні суміші), крем'янистих з'єднань (нафтовокислотні суміші), нафтовокислотних сумішей і т.д.), кременистих сполук (силікагелі) та інших неорганічних речовин (силікат натрію, кальцинована сода тощо), а також їхніх поєднань.

Дисперсним середовищем суспензій слугують рідини на водній або вуглеводневій основі, а також фільтрувальні матеріали, що фільтруються в пори. Як дисперсну фазу (наповнювачі) запропоновано використовувати частинки (порошок, гранули, шматки волокна, стружка) цементу, глини, парафіну, високоокислених бітумів, рубраксу, шкаралупи волоського горіха, поліолефінів (полімерів), магнію, деревної тирси, шкіри, азбесту, гашеного вапна, піску,

гравію, обважнювачів бурового розчину, гуми (гумова крихта), а також нейлонові кульки та ін.

До механічних пристосувань і пристроїв слід віднести пакери-пробки, вибухові пакери, неопренові патрубки-злітачки, хвостовики або додаткові колони меншого діаметру тощо.

1.2 Форми та види залишкової нафти.

Нафта за своїм фракційним складом є багатокомпонентною гетерополярною рідиною. Залежно від вагового вмісту високомолекулярних сполук (асфальтени, смоли, парафіни) і термобаричних умов фільтрації нафта може мати ті чи інші гідродинамічні властивості це означає, що між рухомою і залишковою нафтою може бути істотна різниця як за хімічним складом, так і за фізико-хімічними властивостями.

За певних умов течії нафти можуть спостерігатися аномалії. Під нею розуміють відхилення від відомих і, як правило, загальноприйнятих закономірностей: від лінійних законів однофазної фільтрації (Дарсі), однофазної течії в одиничному каналі (Хагена Пуазейля) тощо.

Експериментальний матеріал, дає змогу говорити про те, що поява аномалій під час течії рідин пояснюється наявністю або утворенням якоїсь структури. Структура у рідині може мати місце як на межі розділу «рідина - тверда речовина», «рідина - рідина», так і в самій рідині. Природа або першопричина утворення структури в об'ємі та на границях розділу енергетична, але наслідки прояву цього процесу множинні.

Основою утворення структури в гетерополярній рідині є адсорбційні або хроматографічні процеси. Хроматографічні явища це прояв вибіркової сорбції, що має місце між активними центрами твердої поверхні та найбільш активними молекулами багатокомпонентної рідини за їх безпосереднього контакту як у статичних, так і в динамічних умовах. В результаті течії суміші (взаєморозчинних компонентів) в умовах контакту з твердою поверхнею відбувається сорбційний поділ певних компонентів (молекул) з рідини на поверхні твердої підкладки. Це явище покладено в основу фізико-хімічного методу розділення й аналізу сумішей. Метод розроблено в 1903 р. М. Цветом, який показав, що під час пропускання суміші рослинних пігментів через шар безбарвного сорбенту індивідуальні речовини розташовуються у вигляді окремих забарвлених зон.

Виникнення цих явищ як на межі розділу двох середовищ, так і в самій рідині, зумовлене міжмолекулярною взаємодією між спорідненими молекулами цих середовищ або між спорідненими молекулами в самій рідині. Під час контакту двох середовищ, що не змішуються між собою, між окремими молекулами одного середовища виникають і встановлюються міжмолекулярні зв'язки з окремими молекулами іншого середовища. У результаті виникнення цих зв'язків виділяється або поглинається енергія, яка або розсіюється в навколишнє середовище у вигляді тепла, або збільшує теплоємність системи, завдяки чому відбувається впорядкування молекул, досягається стійка взаємодія й утворюються адсорбційні шари:

$$\Delta E = \Delta C * \Delta T, \qquad (1.1)$$

де Е - зміна енергії системи;

С - зміна теплоємності внаслідок утворення молекулярних асоціатів;

Т - зміна температури системи.

Ці процеси протікають за принципом, що кожна фізична система прагне до вивільнення «зайвої» енергії та займає більш стійке положення за даних термобаричних умов.

Для більш докладного пояснення природи хроматографічних процесів доцільно врахувати поняття когезійних і адгезійних сил, які допомагають зрозуміти механізм протікання фізичних процесів. Розглянемо рис. 1.7, який дасть змогу розібратися в механізмі процесів утворення та міграції залишкової нафти.

Під когезійними силами К розуміють сили взаємодії однорідних молекул між собою, а під адгезійними А розуміють сили взаємодії різнорідних молекул. Обидві ці сили мають природу міжмолекулярної взаємодії. Непрямий зв'язок між адгезійними, когезійними силами і коефіцієнтом поверхневого натягу σ □ представлений на рис. 1.1.

Якщо існує рівність адгезійних і когезійних сил, то молекули речовини в граничному шарі не перебуватимуть у напруженому стані і, отже, σ = 0. При

цьому поле адгезійних і когезійних сил ділиться цією прямою на дві області. Якщо в обраних координатах побудувати ізолінії для **σ**, то отримаємо прямі, оскільки вважаємо **σ** пропорційним балансу адгезійних і когезійних сил:

$$\sigma \approx K - A = const, \tag{1.2}$$

На рис. 1.1 ці прямі нанесені пунктирними лініями. Очевидно, що точки, що лежать на горизонтальній осі, відповідають випадку, коли **A**=0 або, іншими словами, середовище - вакуум.

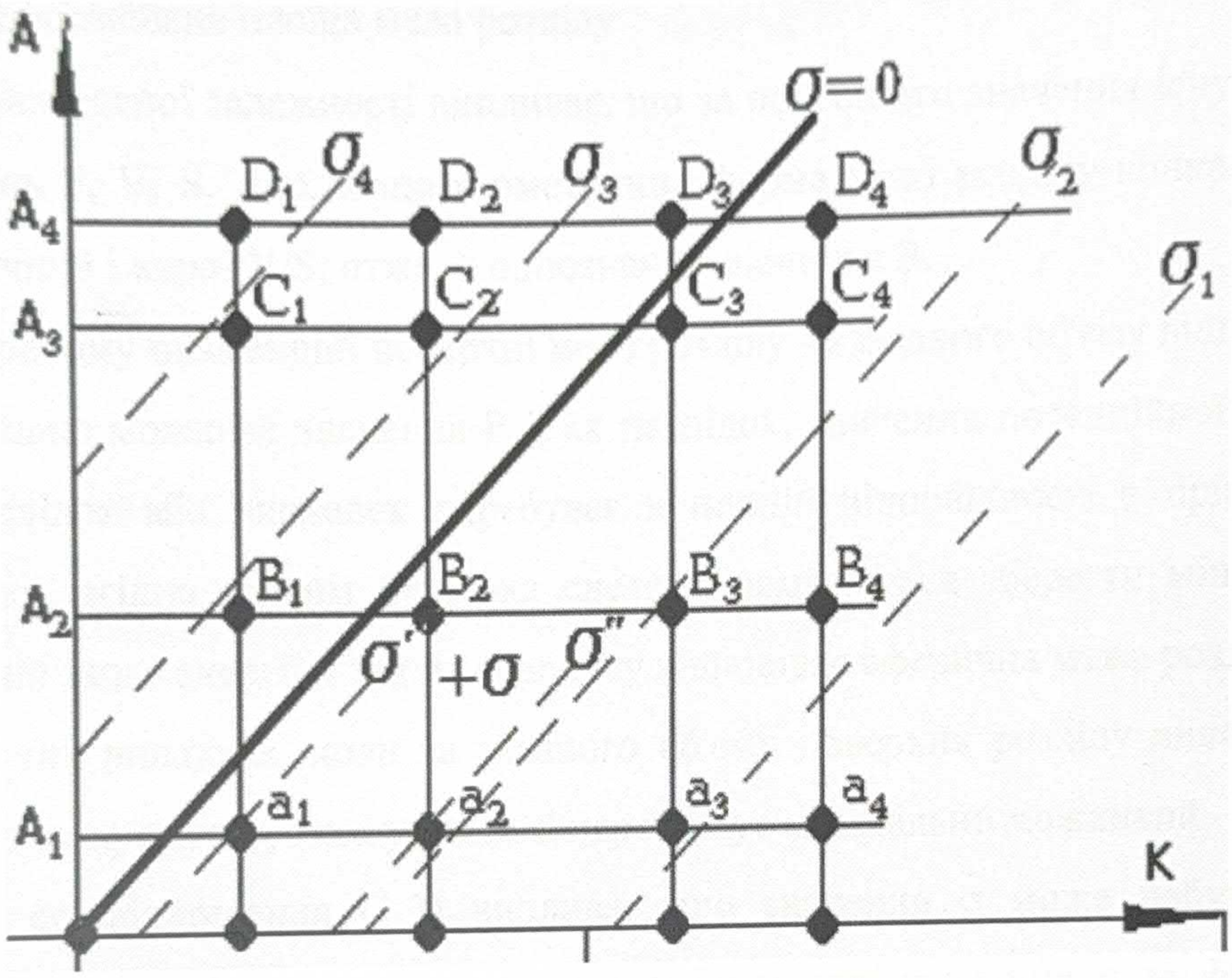

Рисунок 1.1 - Якісний зв'язок між когезійними, адгезійними силами та коефіцієнтом поверхневого натягу.

Величина когезійних сил може слугувати критерієм оцінки агрегативного стану речовини: газ, рідина, тверде тіло. Тому на горизонтальній осі умовно виділено області існування рідких і твердих середовищ. Газ не має скільки-небудь істотним значенням когезійних сил і, отже, область існування газових середовищ по горизонтальній осі стягується в малу область біля початку координат.

Якщо як фізичний критерій межі розділу прийняти отриманий запас енергії, віднесений до одиниці площі, і цей параметр (коефіцієнт поверхневого натягу) залежить тільки від фізико-хімічних властивостей середовища і умов його існування (тиску і температури), то представити його можна як:

$$\sigma = \Delta P * V / S, \tag{1.3}$$

де P - найменший тиск у системі;

V - об'єм системи;

S - сформована площа межі розділу.

Із наведеної залежності випливає, що за постійного значення існує безліч сполучень P, V, S. Але, якщо геометрична форма межі розділу конкретна, то однозначний і вираз V/S, отже, й однозначне значення P.

Причому найменшій поверхні межі розділу за заданого об'єму відповідає і мінімально можливе значення P і, як наслідок, значення потенційної енергії. Цей наслідок або висновок перебуває в повній відповідності з принципом Мопертюї, згідно з яким будь-яка система намагається зберегти мінімально можливий запас енергії, і такому випадку відповідає сферична межа розділу.

У тих випадках, коли за заданого об'єму поверхня розділу виявляється більшою за сферичну, тиск у системі перевищує мінімально можливий.

Зі співвідношення (1.3) випливає, що значення σ може набувати як позитивного, так і негативного значення. Негативні значення σ за фізичним змістом, можуть існувати тільки для сполучень: «рідина - тверде тіло», “тверде тіло - тверде тіло”, “газ - тверде тіло” і “газ - рідина”. Причому, від'ємне значення σ для випадку контакту «газ - рідина» або «газ - тверде тіло» необхідно пов'язувати з явищем сорбції молекул газу на твердій або рідкій поверхнях.

Заради об'єктивності слід зазначити, що знакозмінність капілярного тиску враховується косинусом кута змочування (cos 0), але це вже випадок контакту трьох середовищ і більше характеризує процес вибіркового змочування.

Для пояснення використаємо рис. 1.7. Розглянемо кілька прикладів, розмежувавши умовами A<K та A>K. На горизонтальній осі виберемо по два

типи рідин і твердих тіл (точки I, II і III, IV), і абсолютно довільно - три значення адгезійних сил: A1, A2, A3.

За умови A1 на межі розділу для двох рідин (слід зазначити, що, відповідно до закону Ньютона, величина A1 однаковою мірою відноситься як до першого, так і до другого середовища) точки a1 і a2 відповідають значенням □σ' і σ" > 0 і, отже, середовища не змішуються (взаємно нерозчинні). Загальне значення коефіцієнта поверхневого натягу, згідно з фізичним змістом (енергія, необхідна або вивільнена) при зміні межі розділу двох середовищ, що не змішуються, на одиницю площі), може бути визначено сумою σ' и σ".

Умова a1 і a3 відповідає випадку рідина - тверда поверхня, що не змочується, причому, чим вище значення К для твердої поверхні, тим вище позитивне значення і тим менша спорідненість фізичної будови обраних двох середовищ.

Збільшивши термодинамічно або вибором нових типів рідин і твердих тіл абсолютні значення адгезійних сил (точки B1, B2, B3, B4), отримаємо в поєднаннях B1 і B2 - взаємно нерозчинні; B1 і B3 - шари рідини на межі з твердим тілом (нерозчинним) піддаються дії адгезійних сил більших, ніж когезійні сили в рідині, і менших, ніж у твердому тілі.

Оскільки густина рідини і коефіцієнт динамічної в'язкості, та й інші фізичні константи залежать від сил молекулярної взаємодії, то можна вважати, що рідина в граничних шарах, у даному випадку точки B1 і B3, набуває аномальних властивостей порівняно з властивостями в об'ємі.

При збільшенні адгезійних сил до значень A3 інтерес представляють точки C1 і C2, що відповідають випадку взаємного розчинення рідин. Співвідношення адгезійних і когезійних сил у точках D2 і D3 відповідають умовам взаємного розчинення рідини і твердого тіла.

Слід згадати і про ефект, добре відомий у галузі фізичної хімії: зниження механічної міцності твердих тіл у контакті з рідиною, що має великі адгезійні властивості (що в граничному випадку призводять до розчинення твердого тіла).

1.3 Вплив факторів на переміщення залишкової нафти та регенерацію виснажених покладів.

У фізиці нафтового пласта заведено розділяти довідмив нафти та міграцію нафти. Перше поняття, як правило, пов'язують із багаторазовим промиванням продуктивного пласта витісняючим агентом. При цьому залишкова нафта переміщується до вибоїв експлутаційних свердловин за рахунок дії гідродинамічного градієнта тиску, який виникає в результаті закачування витісняючого агента через систему нагнітальних свердловин і відбору рідини через видобувні свердловини. Термін міграція нафти зазвичай вживається при розгляді довготривалих процесів, таких як формування нафтового покладу.

Процес регенерації нафтових родовищ відомий, накопичено великий банк даних, але до теперішнього часу, механізм цього процесу недостатньо вивчений і зрозумілий. Слід зазначити, що хроматографічні процеси мають важливе значення в процесах формування покладу. Ці процеси можна розглядати так: пласт - це «фільтр» і під час надходження нафти з нижчих горизонтів на поверхні порового простору відбуватиметься вловлювання й утримання найбільш активних компонентів з нафти по відношенню до твердої поверхні колектора. Ця аналогія підтверджується повністю промисловим досвідом: відомо, що склад нафти в межах покладу не постійний. У купольній частині нафта містить менше високомолекулярних сполук (асфальтени, смоли, парафіни) і більш «легка» порівняно з порівняно з нафтою на крилах покладу, яка характеризується іншим співвідношенням асфальто-смолистих компонентів, більшою густиною та динамічною в'язкістю. Отже, зміну властивостей нафти як за площею, так і за розрізом можна пояснити хроматографічними процесами в процесі формування покладу, а не гравітаційною сегрегацією.

Проблема механізму вторинної міграції нафти належить до числа найважливіших у теорії формування нафтових покладів і безпосередньо пов'язана з адсорбційними та хроматографічними процесами. Це поняття займає проміжне положення за часовим фактором - між «довідмивом» нафти і міграцією

нафти. Але, від її вирішення залежить обґрунтованість уявлень про розподіл покладів вуглеводнів у геологічному просторі, положеннях і формах водонафтових і газонафтових контактів і, в підсумку, достовірність побудови геологічної моделі покладів, а також оцінки об'єму вуглеводнів, що містяться в них. Крім цього, це завдання має безпосередній стосунок до питання про підвищення кінцевого коефіцієнта нафтовіддачі та рентабельності процесу розроблення нафтового родовища.

Розглянемо проблему з енергетичного погляду. Будь-який рух, у тому числі й нафти, можливий за дотримання двох умов:

- наявність додаткової або надлишкової енергії для реалізації процесу перенесення рідини;
- наявність умов реалізації процесу перенесення рідини.

Виходячи з цих умов, проаналізуємо літературу, пов'язану з вилученням нафти з вироблених покладів після їхнього переформування.

В першому випадку розглянемо повільні процеси масопереносу та теплопередачі, які, можуть чинити істотний вплив на процеси переформування нафтового покладу:

1. Гравітаційно-капілярна сегрегація.

Тривалість цього процесу залежить від співвідношення в'язкостей і густини нафти і води, фізико-геологічних чинників і може становити від кількох діб до десятків років.

2. Капілярне просочення.

Тривалість просочення малопроникних ділянок, де може перебувати залишкова нафта, за відстаней порядку 1 м становить від кількох місяців до десятків років і пропорційна квадрату відстані. Швидкість процесів просочення становить 10^{-2}-10^{-5} см^2/с.

3. Фільтраційні процеси, пов'язані з природним напором пластових вод. Ці процеси, деякою мірою, можуть сприяти переміщенню великих ціликів нафти і вести або до їх концентрації, або до розсіювання, залежно від напрямку. Швидкість фільтрації підземних вод поблизу родовищ нафти невелика

- від 0.001 до 1 м/рік.

4. Процеси пружного перерозподілу тиску (після припинення розробки). Швидкість цих процесів характеризується коефіцієнтом п'єзопровідності, рівним 10^2-10^4 см^2/с, розвиваються вони на відстанях 10^5-10^6см. Тому час відновлення тиску може коливатися від доби до десятків і навіть сотень років. Роль перерозподілу тиску полягає у відновленні фазової рівноваги, розчиненні газу тощо більшою мірою, ніж у русі цілико в нафти.

5. Процеси, що регулюються теплопровідністю.

Коефіцієнт температуропровідності нафтонасичених пластів порядку 10^{-2} см^2/с. Це означає, що час відновлення температури після припинення розробки на відстанях товщини пласта (10^2-10^4см) має порядок 10^7-10^9 с, тобто від сотень діб до сотень років. Відновлення температури сприяє прискоренню сегрегації.

6. Дифузійні процеси в пласті.

Вони контролюють встановлення фазової та хімічної рівноваги. Коефіцієнт дифузії в рідинах перебуває в межах 10^5-10^9см^2/с і за час порядку десятків і сотень років (10^8-10^9) дифузія може поширитися на відстань не більше (10^2-10^3см).

7. Дифузійні процеси в покришках і глинистих прошарках.

Ці процеси ведуть до руйнування покладів і розсіювання нафти, але лише за геологічні часи.

8. Осмотичні перетікання води через глинисті перемички.

Ці процеси стосовно нафтових покладів мало вивчені, проте за деякими даними через глинисті перемички, що мають властивості напівпроникних перегородок, відбувається інтенсивний обмін води пластів із прісною і з солоною водами. Цей перетік також може впливати на переміщення залишкової нафти.

На підставі проведених теоретичних і лабораторних досліджень, автори роботи приходять до таких висновків[1]:

- з теоретичних розрахунків, експериментальних даних і промислових оцінок випливає, що залишкова нафта в деяких випадках утворює значні скупчення,

тому питання про їх вилучення може ставитися на сучасному рівні розвитку техніки і технології;

- природні процеси, що відбуваються у виснажених покладах після припинення їх активного розроблення, за винятком рідкісних випадків, не можуть у розумні терміни забезпечити консолідацію залишкових запасів, необхідну для повторної експлуатації;

- досліджено можливості деяких штучних методів і способів прискорення акумуляції залишкової нафти (вібродія, вплив різними витісняючими робочими агентами - поліакриламід, поверхнево-активні речовини витісняючими робочими агентами - поліакриламід, поверхнево-активні речовини, розчинники і теплоносії). Показано, що деякі з цих методів дають змогу істотно прискорити процеси консолідації недовидобутих запасів і зробити повторний видобуток нафти здійсненним у найближчій перспективі.

На жаль, автори роботи [1] не розглядали всі перераховані процеси з енергетичного погляду, а обмежилися теоретичними розрахунками і проведенням лабораторних дослідів, запровадивши низку припущень і обмежень. Зокрема, не розглядали вплив хроматографічних процесів, структурування і рухливість залишкової нафти, товщини граничних шарів тощо, що своєю чергою, знижує достовірність результатів розрахунків і ставить під сумнів правомірність отриманих висновків.

У 1974 р. було опубліковано статтю академіка Крилова О.П. [2]. Ним стверджується, що формування нафтового покладу здійснювалося за рахунок протитечійної фільтрації вищерозміщеної води і нафти, обумовленої силами гравітації, при цьому нафта займала верхнє положення й утворювала продуктивну товщу, а значення нафтонасиченості досягало 0,9 і вище. Автор вважає, що за умови збереження фізичних властивостей на межах розділу «нафта - вода - порода» нафта, що залишається в пласті після експлуатації покладу, перебуває в розсіяному стані, але під дією сили тяжіння набуває тенденції знову формувати нафтовий поклад, природно, за розмірами менший, ніж початковий.

Час утворення нового покладу залежно від геолого-фізичних умов пласта, фізико-хімічних властивостей нафти і води буде різним.

За час перерви у видобутку запаси нафти, що залишилися, не тільки збережуться, але можуть оформитися в більш компактні поклади. Однак О.П. Крилов не пояснює механізму цього процесу, тому що не розглядає фізико-хімічних властивостей граничних шарів нафти, що залишилися після проходження фронту витіснення.

Взаємозаміщення рідин та їхній перерозподіл по розрізу продуктивного горизонту зумовлено різницею питомої ваги пластової води і нафти, в'язкістю пластових флюїдів, що фільтруються. Різниця питомої ваги є величиною постійною й існує в будь-яких точках розрізу незалежно від глибини та віддаленості.

На противагу цим твердженням А.А. Алізаде, А.Д. Аміров, вважають, що процеси переформування покладу потребуватимуть кілька мільйонів років.

Очевидно, що сперечатися про часові рамки протікання таких маловивчених процесів, не маючи чіткого уявлення про механізм міграції залишкової нафти в пластових умовах, можна довго і безуспішно. Критерієм істинності може слугувати накопичений промисловий матеріал, який свідчить, що процес регенерації нафтових покладів визначається рамками днів, місяців або років.

А.Г. Ар'є, виділяє три основні чинники, що забезпечують вторинну міграцію залишкової нафти:

- гравітаційний;
- гідравлічний;
- молекулярних взаємодій (зокрема капілярних сил).

Слід звернути на останній фактор, в роботі А.Г. Ар'є, в якій наведено аналіз результатів експерименту, проведеного з крапельками вуглеводневої речовини у водонасиченому пористому середовищі та показано, що в таких системах переміщення крапельок на порівняно великі відстані навряд чи можливе. На противагу, наводяться теоретичні міркування і розрахунок, який показує:

- роль поверхневих сил (молекулярного фактора) у процесі вторинної міграції вуглеводневих скупчень і акумуляції покладів досить велика для того, щоб бути спокійною в переважній більшості природних ситуацій формування вуглеводневих скупчень.

У даному випадку, автори робіт будують свої міркування на тому, що нафта в пластових умовах перебуває у вигляді крапельок, всередині водної фази. Отримання емульсії в поровому просторі не можливе, через відсутність енергетичного джерела, що дає змогу отримати краплі нафти діаметром мікрон і менше.

Оскільки величина цієї енергії визначається площею контакту «нафта-вода» і величиною поверхневого натягу. Крім того, в роботі не враховується старіння емульсії і властивості граничних шарів на межі розділу «нафта - вода». Тому з погляду можливості протікання процесів, що розглядаються, не дотримуються умови перебігу фізичних процесів:

- немає джерела енергії;

- немає шляху реалізації процесу.

Усе це дає змогу говорити про неможливість протікання таких процесів у пластових умовах. Багатьма авторами під час розгляду капілярних ефектів, що протікають у пласті, стосовно нафти і пластової води, проводиться автоматичне перенесення класичного визначення капілярного тиску, отриманого на хімічно чистих поверхнях для чистих рідин. Такий підхід, видається недостатньо обґрунтованим з таких причин.

1. Поверхня породи складена багатьма мінералами, водорозчинними і не водорозчинними солями, гідратами солей, і має мозаїчну структуру з точки зору фільності або фобності поверхні породи.

2. Нафта є багатокомпонентною, гетерополярною системою, в якій присутні молекули споріднені як фобним, так і фільним поверхням, тому вона буде змочувати будь-яку поверхню порових каналів.

3. Під час формування адсорбційних шарів нафти за рахунок прояву хроматографічних ефектів відбувається встановлення більш потужних міжмолекулярних зв'язків, у результаті чого вивільняється енергія.

Виходячи з цього, прояв капілярних ефектів у реальних пластових умовах малоймовірний. Досить часто в літературі гравітаційний фактор розуміють як спливання бульбашок вуглеводневих скупчень, але тоді мабуть доведеться прийняти, що нафтонасичений пласт певний замкнутий об'єм, у якому досить вільно переміщуються пластові флюїди. Оскільки відомо, що нафтонасичений пласт - це пористе середовище, то тоді незрозуміло, чому автори ігнорують мінливість перерізу порових каналів, їхню складну геометричну будову тощо.

Цілком очевидно, що гравітаційний фактор, як фактор, що впливає на перерозподіл залишкової нафти всередині покладу, необхідно трактувати інакше.

1.4 Роль поверхнево-активних речовин у технологіях підвищення нафтовилучення

Поверхнево-активні речовини - це хімічні сполуки, які концентруючись (адсорбуючись) на поверхні розділу фаз, викликають зниження її вільної поверхневої енергії GS і відповідно поверхневий натяг **σ**. Основною кількісною характеристикою ПАР є поверхнева активність - здатність речовини знижувати поверхневий натяг на межі розділу фаз **σ**1,2.

Поряд зі здатністю адсорбуватися на міжфазній поверхні багато ПАР мають ще одну важливу властивість - за певних умов у розчинах ПАР утворюються самоорганізовані наноагрегати (міцели), що складаються з десятків і сотень молекул або йонів ПАР. Завдяки цим властивостям ПАР використовують дуже широко в багатьох технологічних процесах і в побуті.

Типові ПАР - органічні сполуки дифільної будови, тобто такі, що містять у молекулі атомні групи, які сильно різняться за інтенсивністю взаємодії з навколишнім середовищем (у найбільш практично важливому випадку - водою). Так, у молекулах ПАР є один або кілька вуглеводневих радикалів, що становлять олео-, або ліпофільну частину (вона ж - гідрофобна частина молекули), і одна або кілька полярних груп - гідрофільна частина гідрофобної групи, що слабо взаємодіють з водою, визначають прагнення молекули до переходу з водного (полярного) середовища у вуглеводневе (неполярне). Гідрофільні групи, навпаки, утримують молекулу в полярному середовищі або, якщо молекула ПАР перебуває у вуглеводневій рідині, визначають її прагнення до переходу в полярне середовище. Поверхнева активність ПАР, розчинених у неполярних рідинах, зумовлена гідрофільними

групами, а розчинених у воді - гідрофобними радикалами.

Класифікація ПАР

ПАР ділять за характером адсорбції та механізмом стабілізації дисперсних систем на два типи: низькомолекулярні сполуки дифільного характеру, які мають гідрофільну групу («голову») та гідрофобний «хвіст»; високомолекулярні

сполуки, в яких чергуються гідрофільні та гідрофобні групи, рівномірно розподілені по всій довжині полімерного ланцюга.

Домінуюче становище серед ПАР, вироблених у світі, займають найдешевші та достатньо універсальні аніонні ПАР, на частку яких припадає не менше 60% світового виробництва; до 30% становлять неіоногенні ПАР, близько 10% - катіонні та лише частину відсотка - синтетичні амфолітні ПАР.

За типом гідрофільних груп ПАР ділять на іонні, або іоногенні, і неіонні, або неіоногенні. Іонні ПАР дисоціюють у воді на іони, одні з яких мають адсорбційну (поверхневу) активність, інші (протиіони) - адсорбційно неактивні. Якщо адсорбційно активні аніони, ПАР називаються аніонними, або аніоноактивними, у протилежному випадку - катіонними, або катіоно-активними. Аніонні ПАР - органічні кислоти та їхні солі, катіонні - основи, зазвичай аміни різного ступеня заміщення, та їхні солі. Деякі ПАР містять і кислотні, і основні групи. В залежності від умов вони проявляють властивості або аніонних, або катіонних ПАР, тому їх називають амфотерними або амфолітними ПАР.

Аніонні ПАР. До цього типу ПАР належать такі сполуки.

Карбонові сполуки (RCOOH) та їхні солі (мила) (RCOOM, де R - вуглеводневий аліфатичний радикал із числом атомів вуглецю 12-18, M - Na^+, K+ або NH_4^+. Мила карбонових кислот мають гарну мийну дію тільки в лужному середовищі, середовищі (через малорозчинні жирні кислоти і у жорсткій воді через утворення нерозчинних кальцієвих і магнієвих солей) мийна здатність цих ПАР низька. Для мил характерна повна біорозкладність.

Алкіларисульфонати - солі ароматичних сульфокислот $RArSO_3M$. Є найдешевшими і найлегшедоступнішими із синтетичних ПАР. Виявляють хорошу мийну дію в лужному і кислому середовищах і в жорсткій воді.

Алкілсульфонати RSO_3M (R зазвичай C_{10} - C_{20}). Ці ПАР мають гарну мийну дію в умовах різних pH, у жорсткій воді та хорошою біорозкладністю.

Алкілсульфати $ROSO_3M$ (R зазвичай C_{10} - C_{18}). Алкілсульфати належать до ПАР III покоління - сполук, що біохімічно розкладаються до неорганічних

фрагментів (вода, діоксид вуглецю і сульфат натрію). Первинні алкілсульфати $ROSO_2ONA$ отримують сульфатуванням первинних вищих жирних спиртів і подальшою нейтралізацією утвореного сульфоефіру їдким натром. Спирти, необхідні для цієї мети, нині отримують в основному синтетичними методами - відновленням ефірів вищих жирних кислот, оксосинтезом, отриманням з етилену через алюмінійорганічні сполуки (альфол-процес).

Вторинні алкілсульфати $RSH(CH_3)OSO_2ONA$ отримують взаємодією сірчаної кислоти з α-олефінами або сульфатуванням вторинних вищих спиртів.

Серед алкілсульфатів максимальну мийну здатність мають тільки ті, які отримують з первинних спиртів з нерозгалуженим ланцюгом вуглецевих атомів. Мийна здатність алкілсульфатів знижується з переміщенням сульфатної групи вглиб молекули і з розгалуженням вуглецевого ланцюга. Тому найбільш підходящою сировиною для виробництва алкілсульфатів є первинні спирти і α-олефіни C_{12}-C_8 з прямим вуглецевим ланцюгом.

Масовому застосуванню алкілсульфатів у синтетичних мийних засобах перешкоджає їхня дещо вища вартість порівняно з алкілбензолсульфонатами. Однак, у міру вдосконалення процесів виробництва вихідної сировини (первинних і вторинних спиртів і α- олефінів) ця перешкода буде усунена.

Катіонні ПАР

До них належать аліфатичні й ароматичні аміни (первинні, вторинні та третинні) та їхні солі, четвертинні амонієві основи та їхні солі, четвертинні фосфонієві та третинні сульфонієві основи, піридинові сполуки.

Катіонні ПАР добре адсорбуються на негативно заряджених поверхнях (метали, багато мінералів, пластики, клітинні мембрани, цемент). Тому їх використовують як антистатики, інгібітори корозії, дезінфікуючі засоби. Четвертинні амонієві сполуки за довжини вуглеводневого радикала C_{12} -C_{18}, мають антибактеріальну дію, причому вони приблизно в 300 разів ефективніші за фенол за згубною дією щодо мікроорганізмів. Солі піридинових основ використовують у текстильній промисловості як закріплювачі під час фарбування, а також для оздоблення готових тканин.

Амфотерні, або **амфолітні ПАР** - речовини, у складі молекул яких присутні і кислотна, і основна групи. Вони можуть бути отримані з аніоноактивних введенням у них аміногруп або з катіоноактивних введенням кислотних. При pH<4 амфолітні ПАР проявляють властивості катіонних, при pH 9 - 12 - аніонних, а при pH 4 - 9 - неіоногенних сполук. До цього типу ПАР належать багато природних речовин, наприклад, амінокислоти та білки. Їхніми синтетичними аналогами є алкіламінокислоти, наприклад, цетиламіноцтова кислота $C_{16}H_{33}NH$ - CH_2COOH та інші. Виробництво таких речовин досить складне і дороге, і вони не набули поки що широкого поширення як ПАР.

Неіоногенні ПАР - найперспективніший клас ПАР, що швидко розвивається. Щонайменше 80 - 90 % таких ПАР отримують приєднанням окису етилену до спиртів, алкілфенолів, карбонових кислот, амінів тощо. Поліоксиетиленові ефіри алкілфенолів - найчисельніша і найпоширеніша група неіоногенних ПАР. Наприклад, $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)nH$, де n - середнє число оксіетильних груп.

Поліоксиетиленові ефіри спиртів $RO(CH_2CH_2O)nH$ набули важливого промислового значення, бо вони легко піддаються біохімічній обробці.

Як компоненти мийних засобів неіоногенні ПАР не поступаються високоякісним милам, причому застосовуються у воді будь-якої жорсткості, з різним значенням pH. Вони мають зазвичай низьку піноутворювальну здатність і можуть використовуватися як піногасники.

Усі ПАР за фізико-хімічним механізмом дії в розчинювальному середовищі поділяють на дві категорії (за класифікацією П.А. Ребіндера). До однієї категорії належать міцелоутворювальні ПАР (колоїдно-розчинні ПАР), до іншої - ті, що не утворюють міцел (істинно розчинні). У розчинах міцелоутворювальних ПАР вище за критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) виникають колоїдні частинки (міцели), які складаються з десятків або сотень молекул (іонів). Міцели оборотно розпадаються на окремі молекули або йони під час розведення розчину (точніше, колоїдної дисперсії) до концентрації, нижчої за ККМ. Таким чином, розчини міцелоутворювальних ПАР посідають

проміжне положення між істинними (молекулярними) і колоїдними розчинами (золями), тому їх часто називають напівколоїдними системами. До міцелоутворювальних ПАР відносять усі мийні речовини, емульгатори, змочувачі, диспергатори тощо. Істинно розчинні ПАР не виявляють стабілізуючих властивостей і є слабкими змочувачами та слабкими піноутворювачами.

2. В'ЯЗКОПРУЖНІ ВОДНІ РОЗЧИНИ ЦВІТТЕР-ІОННИХ ПАР ДЛЯ ЗБІЛЬШЕННЯ НАФТОВІДДАЧІ ПЛАСТІВ

2.1 Експериментальна частина

Об'єктами досліджень у цій роботі були водні розчини цвітер-іонних ПАР , які використовуються для підвищення нафтовіддачі пластів.

Дослідження властивостей водних розчинів ПАР включали:

- вивчення кінематичної та динамічної в'язкості розчинів,
- дослідження поверхнево-активних властивостей застосовуваних ПАР,
- аналіз ефективності витіснення нафти водними розчинами ПАР d насипних моделях пластів.

Визначення кінематичної в'язкості

Проводилося відповідно до стандарту ДСТУ ГОСТ 33–2003 за допомогою капілярного віскозиметра ВПЖ-2.

Визначення динамічної в'язкості

Виконувалося на ротаційному віскозиметрі Brookfield DV-II+ Pro, призначеному для вимірювання в'язкості рідин за заданих швидкостей зсуву.

Методика вимірювання ротаційним віскозиметром

Процес вимірювання здійснювався шляхом обертання спеціального вимірювального шпинделя, зануреного в досліджувану рідину, із застосуванням каліброваної спіральної пружини. Діапазон вимірювань в'язкості залежав від швидкості обертання шпинделя, його розмірів та форми.

Для отримання значень в'язкості в ширшому інтервалі швидкостей зсуву необхідно правильно підбирати шпиндель відповідно до в'язкості досліджуваної рідини.

Вибір шпинделя та швидкості обертання для рідини з невідомими властивостями здійснювався методом проб і помилок. Необхідно правильно підбирати шпинделі та швидкості обертання, щоб показання моменту знаходилися в межах від 10% до 90% від максимального значення. Для цього

застосовуються два основні правила:

- Значення в'язкості обернено пропорційне розміру шпинделя.
- Значення в'язкості обернено пропорційне швидкості обертання шпинделя.

Дослідження поверхнево-активних властивостей

Проводилося методом кільця Де Нуї на тензіометрі К9 (KRUSS), який вимірює поверхневий натяг або натяг на межі поділу фаз за допомогою оптимально змочуваного вимірювального кільця.

Процедура вимірювання:

- Кільце повністю занурювалося у водний розчин ПАР.
- Потім воно піднімалося з рідини.
- Сила, що виникає при відриві кільця від поверхні розчину, визначає величину поверхневого натягу.

Міжфазний натяг розчинів ПАР вимірювався при різній концентрації за температури 20°С. Розчини з різними концентраціями готувалися методом розведення за "правилом хреста".Установка для дослідження нафтовитісняючої ефективності розчинів ПАР складалась з моделі пласта та системи збору виділеної рідини.

Модель пласта:

Представлена скляною трубкою, заповненою піском заданої фракції та проникності. Рух флюїдів у системі забезпечується вакуумом.

Принцип роботи установки:

Зводиться до витіснення нафти з моделі пласта рідиною (водою, розчином ПАР або облямівкою ПАР), що заповнює модель пласта.

2.2 Аналіз результатів дослідження цвітер-іонних ПАР для збільшення нафтоввідачі обводненого пласта

У зв'язку з тенденцією збільшення мінералізації пластових вод виникає необхідність в ефективних реагентах для нафтовитіснення, які будуть сумісні з високо-мінералізованими пластовими водами. Такі властивості мають цвіттер-іонні ПАР, які можуть утворювати в'язкопружні водні розчини ПАР у сильно-мінералізованих пластових водах.

Як об'єкти дослідження мною було обрано різні види цвіттер-іонних ПАР з різними вуглеводневими радикалами від C_{12} до C_{22}, з назвою ЦПАВ-3. У рамках дослідницької роботи було проведено дослідження водних розчинів цвіттеріонних ПАР на зниження міжфазного натягу, реологічні властивості та випробування нафтовитісняючої здатності на насипних моделях.

Було встановлено, що всі досліджувані ПАР утворюють в'язкопружні розчини в мінеральних водах. Високий інтерес представляють водні розчини ЦПАВ-3, тому що вони мають найбільшу в'язкість. Це можна пояснити найбільш довгим вуглеводневим радикалом C_{22} порівняно з іншими цвіттер-іонними ПАР. В'язкість розчину ЦПАВ-3 збільшується зі збільшенням концентрації солі в розчині. Результат спонтанного висолення з розчину вільних мономерів ПАР у червоподібні міцели відбувається підвищення в'язкості. С збільшенням концентрації ПАР відбувається зростання червоподібних міцел. Збільшення розміру міцел та їх переплетення призводить до поліпшення в'язкісних характеристик. Міцелярна заплутаність надає розчину пружних властивостей.

Результати досліджень в'язкісних і поверхнево-активних характеристик водних розчинів ЦПАВ-3 представлені в таблиці 2.1 Для приготування водних розчинів використовувалася природна пластова вода родовища Яблунівського «Аркона Газ Енергія» 1163 кг/м3. Концентрація досліджуваного ПАР варіювалася в інтервалі 0,5-1,5 % мас.

Таблиця 2.1. Фізико-хімічні властивості розчинів ЦПАВ-3 різних концентрацій

Концентрація ПАР, % мас.	Кінематична в'язкість при 20°С, cSt	Швидкість зсуву, $с^{-1}$	μ	Поверхневий натяг на межі з вуглеводнем, мН/м
0,50	5,58	0,66	90,0	1,8
		1,32	60,0	
		3,96	55,1	
		7,92	45,0	
		13,2	27,0	
		39,6	20,0	
0,75	8,31	0,66	216	2,4
		1,32	153	
		3,96	77,0	
		7,92	59,5	
		13,2	49,8	
		39,6	30,3	
1,00	10,7	0,66	311,9	2,6
		1,32	207,0	
		3,96	116,0	
		7,92	85,0	
		13,2	66,6	
		39,6	40,4	
1,50	28,35	0,66	1062	3,1
		1,32	641,9	
		3,96	291,9	
		7,92	201,0	
		13,2	153,9	
		39,6	82,4	

Встановлено, що показники кінематичної в'язкості досліджуваних розчинів зростають із підвищенням концентрації ПАР. Мінімальне значення становило 5,58 cSt, максимальне — 28,35 cSt.

Результати досліджень динамічної в'язкості показують, що водні розчини ЦПАР-3 мають яскраво виражені псевдо-пластичні властивості. Причому крива залежності динамічної в'язкості від швидкості зсуву стає крутішою зі збільшенням концентрації ПАР. Тобто, зі збільшенням концентрації псевдопластичні властивості підвищуються (рис. 2.1).

Аналіз результатів дослідження поверхневого натягу виявив аномальне збільшення поверхневого натягу розчину досліджуваного ПАР на межі з вуглеводнем (толуолом). Цю обернену залежність між збільшенням поверхневого натягу і концентрацією ПАР можна пояснити зростанням в'язкості водного розчину ЦПАР-3 із підвищенням концентрації.

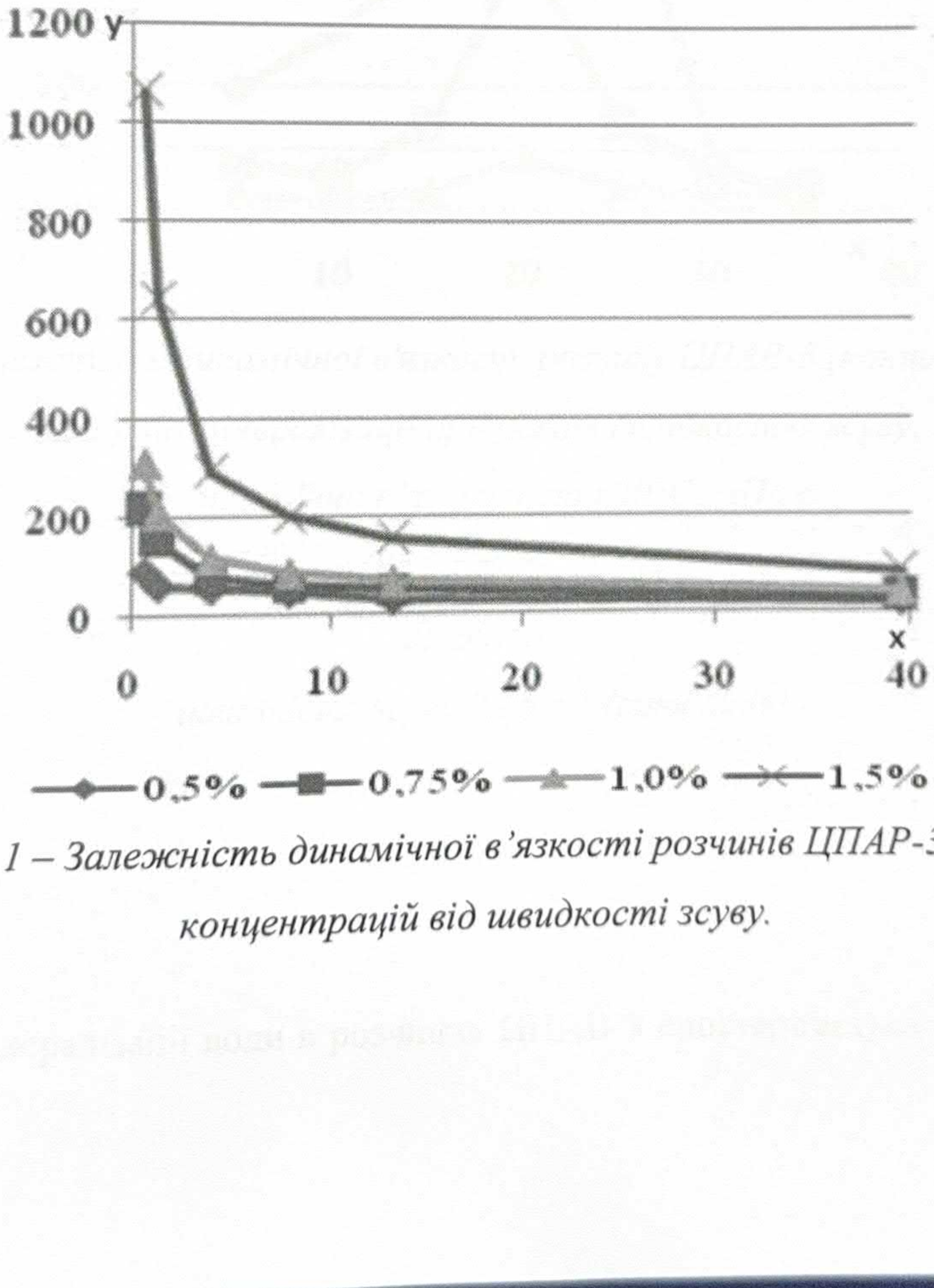

Рис. 2.1 – Залежність динамічної в'язкості розчинів ЦПАР-3 різних концентрацій від швидкості зсуву.

у - динамічна в'язкість, мПа·с

х - щвидкість зсуву с-1

З огляду на те, що в системі заводнення можуть бути пластові води з різною мірою мінералізації, важливо визначити вплив мінералізації води на в'язкість розчину та його стабільність. Було проведено дослідження впливу концентрації розчину ЦПАР-3 на його поверхнево-активні та реологічні властивості за різної мінералізації води.

Мінералізація води досягалася додаванням у водний розчин $CaCl_2$. Концентрація ЦПАР-3 становила 1% мас. (рис 2.2)

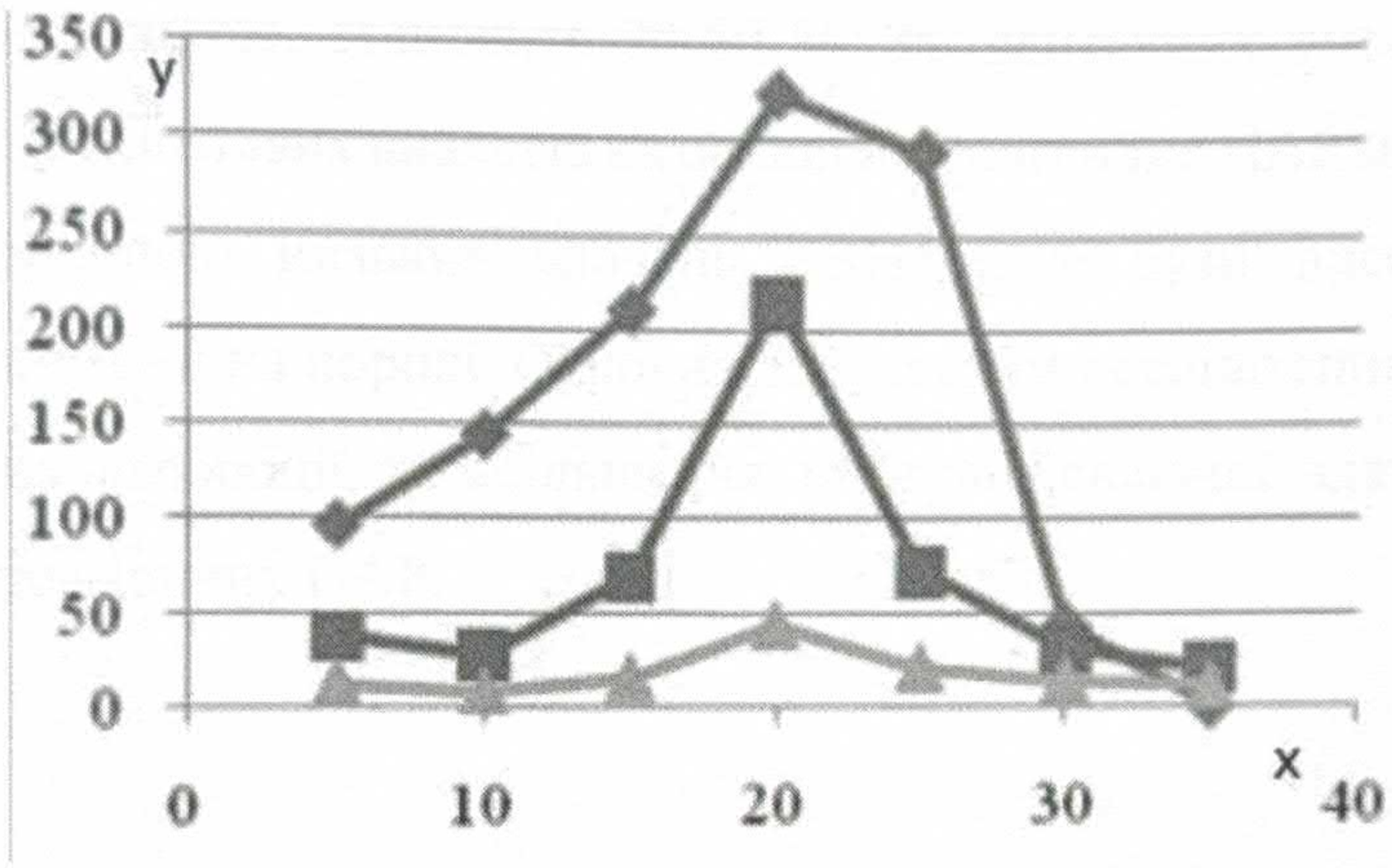

Рис.2.2.Залежність динамічної в'язкості розчину ЦПАВ-3 (концентрація 1% мас.) від мінералізації при різних швидкостях зсуву.

у - динамічна в'язкість при 20°С, мПа·с.

х - вміст $CaCl_2$, % мас.

Легенда:

- швидкість зсуву 0,66 $с^{-1}$ (синя лінія);

- видкість зсуву 3,96 $с^{-1}$ (червона лінія);

- видкість зсуву 39,6 $с^{-1}$ (зелена лінія).

При зміні мінералізації води в розчинах ЦПАВ-3 спостерігається екстремальна

залежність динамічної в'язкості від вмісту солей. Максимальна в'язкість спостерігається при вмісті CaCl2 - 20% мас. Зі збільшенням і зниженням вмісту $CaCl_2$ розчинність ПАР і відповідно в'язкість розчинів зменшується.

Збільшення в'язкості водних розчинів ЦПАВ-3 зі зростанням вмісту $CaCl_2$ до 20 % мас. можна пояснити утворенням і зростанням довжини змішаних циліндричних міцел, внаслідок екранування катіоном кальцію електростатичного відштовхування однойменно заряджених функціональних груп у молекулах ЦПАВ-3. Подальше збільшення вмісту $CaCl_2$ сприяє розгалуженню міцел, що призводить до зниження в'язкості.

Результати проведених випробувань нафтовитісняючої здатності ЦПАВ-3 на насипних моделях показали, що сумарний коефіцієнт нафтовіддачі після довідмиву водою, становить 70-80 %. За ідентичних умов k вилучення нафти (КВН) промислових аналогів на основі неіоногенних ПАР може становити 90-95 %. Причиною низьких значень КВН може бути висока адсорбція досліджуваного ПАР на породі. Основним завданням дослідження було зниження адсорбції та збільшення нафтовитісняючої здатності водних розчинів цвіттер-іонних ПАР.

2.3. Літолого-фізичні критерії вибору методу обробки призабійної зони пласта

Характерними літолого-фізичними особливостями породи-колектора, що визначають вибір технології обробки ПАР, є літотип, фільтраційно-ємнісні параметри, мінералогічний склад та її гідратація, а також характер змочування породи та вміст глинистої і карбонатної речовини.

Породи-колектори залежно від їхнього речовинного складу поділяються на два великі класи: теригенні (піщано-алевритові) і карбонатні (вапняки, доломіти). Вони характеризуються специфічними особливостями будови пустотного простору і ступенем їх гідрофільності. Відмінною властивістю теригенних колекторів є:

- глинистість і карбонатність цементної породи;
- плямистий, мозаїчний характер їхнього змочування з низкою перемежованих гідрофільних і гідрофобних ділянок породи;
- різка мінливість поперечних розмірів порових каналів і їхньої проточності.

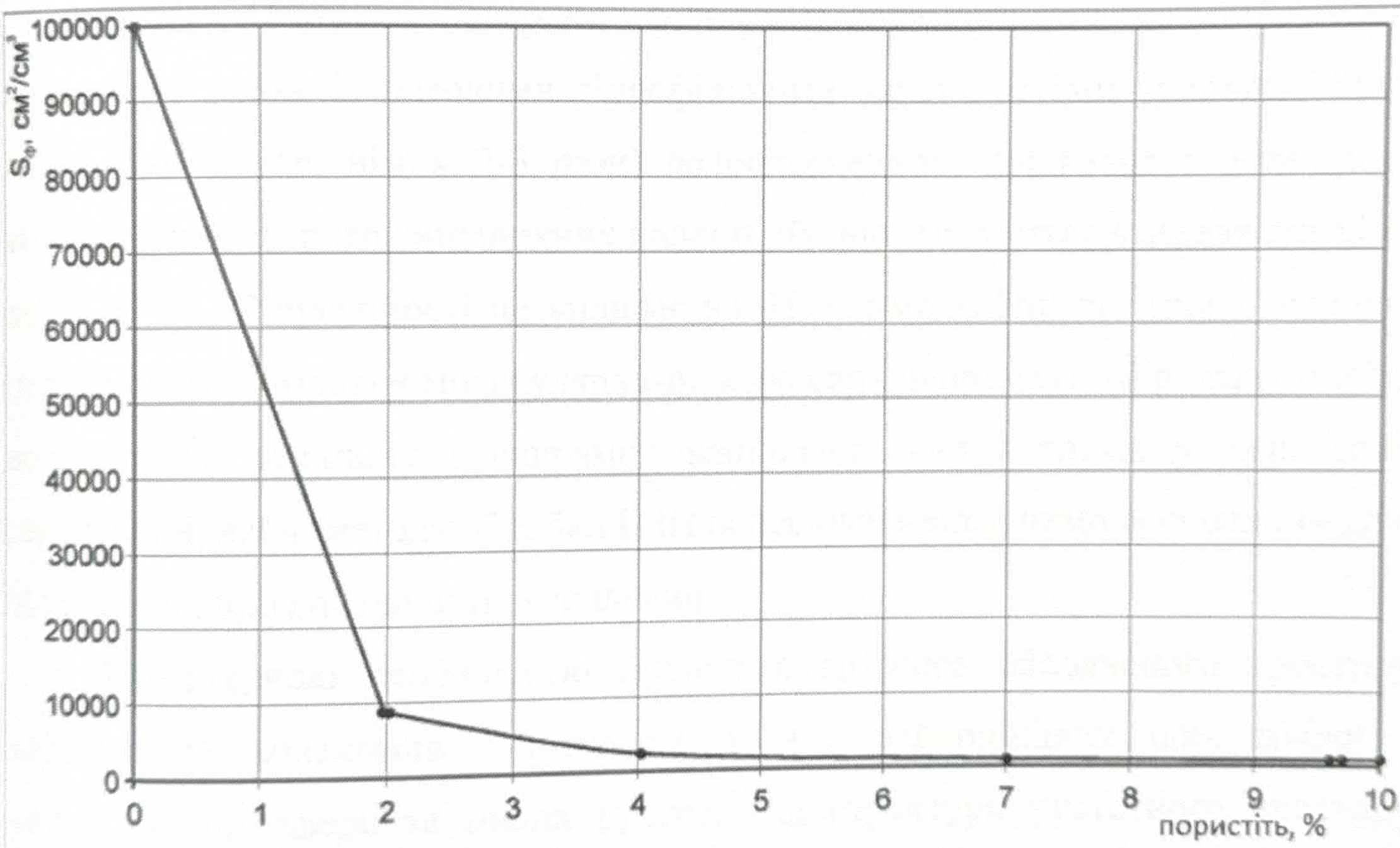

Рис. 2.3. Залежність питомої поверхні фільтрації від проникності та пористості для теригенних порід.

Будова пустотного простору розглянутих колекторів характеризується величиною питомої поверхні фільтрації, що досягає:

$$S_Ф = 8230/(k/m)^{1/2}, \quad (2.1)$$

де $S_ф$ - питома поверхня фільтрації, $см^2/см^3$;

к - проникність, мд;

m - пористість, %.

Для низько-проникних колекторів $S_ф$ = 26000,0 $см^2/см^3$ при к=1,0 мд і m=10,0% (рис. 2.3). Для високопроникних аналогів ця величина знижується до $S_ф$ = 580,0 $см^2/см^3$ при к = 4000,0 мд і m = 20,0 %. Це негативно позначається на фільтраційній характеристиці низькопроникних колекторів та на інтенсивності розвитку капілярних сил на межі розділу нафта-вода-порода, які різко зростають у міру збільшення питомої поверхні фільтрації та в міру зниження фільтраційно-ємнісних параметрів породи-колектора.

Висока питома поверхня фільтрації низькопроникних теригенних колекторів разом із високими гідрофільними властивостями зумовлює їхню підвищену (більш ніж у 2-3 рази) водонасиченість, порівняно з величиною водонасиченості високопроникних колекторів, що змінюється в межах від 13 % до 15-17 %. У сукупності це впливає на фізико-механічні показники породи: інтенсивність розвитку молекулярно-поверхневих явищ на межі розділу нафта-вода-порода, величину і напрямок капілярних сил і тисків у пористому середовищі, вибір методу обробки ПЗП поверхнево-активними речовинами для підвищення продуктивності свердловин.

Характерною особливістю будови пустотного обводненого простору карбонатних колекторів є наявність у них найдрібніших пор, мікро- і макротріщин, каверн та інших пустот. Від структури пустотного простору породи-колектора залежить їхня фільтраційно-ємнісна здатність, питома поверхня фільтрації, початковий вміст і розподіл залишкової зв'язаної води в

породі, механізм і масштаби кольматаційних процесів, можливість утворення водонафтових емульсій, вибір технології обробки ПАР та іншими реагентами.

Важлива характеристика карбонатних колекторів, що визначають вибір технології обробки ПАР, - літологічний і хіміко-мінералогічний склад, а також питома поверхня фільтрації. Останнє є більш значущим параметром, ніж повна питома поверхня породи, оскільки характеризує тільки ту частину поверхні колектора, з якою пов'язана фільтрація нафти. Її величина для карбонатних колекторів порового типу визначається за формулою:

$$S_{фк} = 11840/(k/m)^{1/2}, \quad (2.2)$$

де $S_{фк}$ - питома поверхня фільтрації карбонатних колекторів порового типу; к - проникність породи-колектора (мд); m - пористість породи-колектора (%). Величина питомої поверхні фільтрації карбонатних колекторів порового типу (рис. 2.4) досягає $S_{фп}$ = 3000-5000 $см^2/ см^3$ і більше в міру збільшення пористості колекторів і зниження їхньої проникності. Питома поверхня фільтрації породи відображає факт взаємодії породи з флюїдами (нафтою, водою, ПАР, кислотами та ін.) під час їхньої фільтрації у пористому середовищі. Питома поверхня змішаних (тріщинувато-порових) карбонатних колекторів у середньому менша, ніж у теригенних. Середні радіуси порових каналів карбонатних порід трохи вищі, ніж у теригенних у всьому діапазоні зміни їхньої проникності.

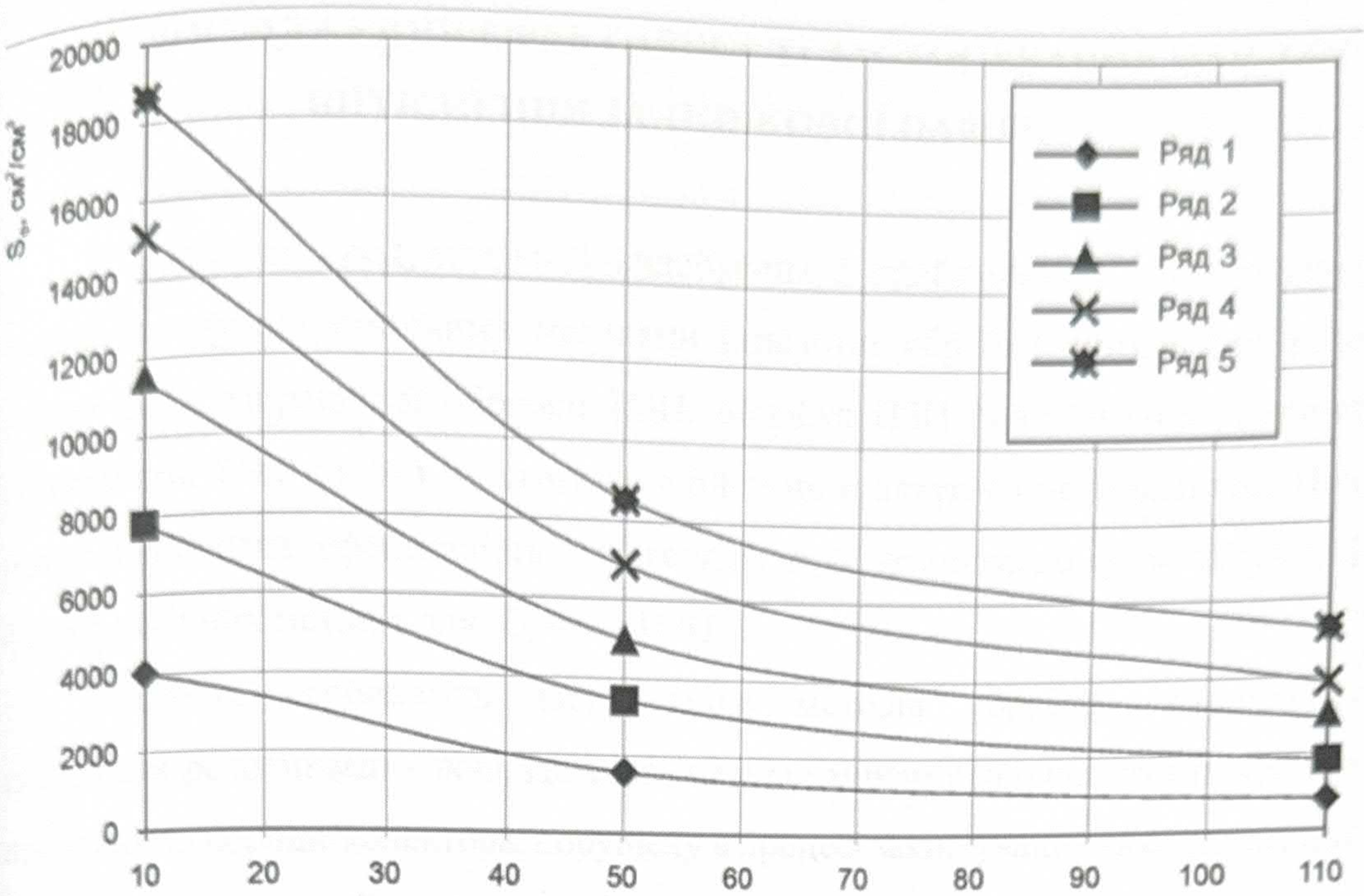

Рис. 2.4. Залежність питомої поверхні фільтрації карбонатних порід від проникності та пористості.

Ряди 1 - 5 відповідно 1, 4, 9, 15, 25 %.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ПАР ДЛЯ ВИТІСНЕННЯ ЗАЛИШКОВОЇ НАФТИ

Підвищення продуктивності видобувних і прийомистості нагнітальних свердловин фізико-хімічними методами (кислотні обробки призабійної зони пласта ПЗП, вібраційної обробки ПЗП, обробка ПЗП поверхнево-активними речовинами, ПАР та ін.) на сьогоднішній день є актуальним завданням. При цьому найбільша ефективність досягається при комплексному застосуванні фізико-хімічних методів для обробки ПЗП.

Відмінна особливість застосування методів обробки поверхнево-активними речовинами - їхня здатність певною мірою відновлювати природну проникність породи-колектора, порушену в процесі закінчування та експлуатації свердловин, шляхом її декольматації, деемульсації, зниження капілярних тисків і зміни змочуваності породи. Найкращий результат зумовлюється оптимальним вибором методу інтенсифікації припливів нафти, що відповідає геолого-фізичній характеристиці пласта, фізико-хімічним властивостям флюїдів, що насичують пласт, видам і масштабам ускладнень. Останні зумовлені всією сукупністю механічних, фізико-хімічних та інших процесів, що розвиваються в ПЗП під час закінчення та експлуатації свердловин.

Вітчизняний і зарубіжний досвід щодо підвищення продуктивності свердловин, а також результати теоретичних і промислових досліджень свідчать про те, що застосування ПАР сприяє ефективному відновленню природної проникності пласта в призабійній зоні. Продуктивність свердловин при цьому зростає в 1,5-1,8 рази, за даними американських дослідників - у 2-3 рази і більше залежно від

оптимального вибору типу ПАР.

Поверхнево-активні речовини, завдяки своїм високоефективним мийним властивостям, здатності руйнувати водонафтові емульсії, різко знижувати величину поверхневого натягу на межі розділу фаз і багаторазово сповільнювати швидкість реагування кислотних розчинів з породою пласта і металом НКТ, є

незамінними реагентами при застосуванні хімічних методів відновлення природної проникності пласта. Під час закачування в пласт відбувається фізична і хімічна адсорбція ПАР на поверхні порових каналів, на межах розділу нафта-вода. У результаті змінюється поверхневий натяг на межі розділу фаз, а також характер змочування породи, приводячи в одних випадках до її гідрофілізації, а в інших до її гідрофобізації, зумовлюючи тим самим зміну величини і напрямку дії капілярних сил у пласті, що впливають на інтенсивність припливу пластових флюїдів у свердловину.

Застосування ПАР сприяє зниженню водонасиченості призабійної зони пласта, збільшенню фазової проникності для нафти і зниженню фазової проникності породи-колектора для води, що призводить до підвищення продуктивності свердловини та зменшення обводненості продукції. Призабійну зону пласта обробляють ПАР у таких випадках:

- за наявності підошви води з метою запобігання утворенню водяних конусів;
- у всіх випадках обводнення свердловин через прорив води;
- у поєднанні з кислотною обробкою, забезпечуючи тим самим кращі умови для виносу продуктів реакції з пласта під час освоєння свердловин.

Ефективність обробок ПЗП визначається композицією, концентрацією і кількістю розчину ПАР, а також тривалістю реагування ПАР у пласті в конкретних геолого-фізичних умовах. Цей метод підвищення продуктивності свердловин вигідно відрізняється від інших (механічних, теплових і хімічних) своєю технологічністю, низькими витратами на проведення операцій, швидким досягненням ефекту і досить високим прибутком від їх застосування. Існуючі можливості вибору оптимальної технології обробки ПАР, що відповідають геолого-фізичній характеристиці пласта та стану гідродинамічного зв'язку пласта зі свердловиною, поки що використовуються не повною мірою. Обумовлено це як складністю фізичних процесів, що відбуваються в ПЗП під час закачування ПАР, так і труднощами управління цими процесами для досягнення поставленої мети у конкретних геолого-фізичних умовах.

3.1. Вплив молекулярно-поверхневих властивостей системи "нафта-вода-порода" на фільтраційні характеристики.

Закономірності фільтрації пластових флюїдів у пористих і тріщинуватих середовищах і особливості взаємовитіснення нафти та води під час інтенсифікації видобутку із застосуванням ПАР та інших реагентів багато в чому залежать від фізико-хімічних властивостей нафти, води та характеру молекулярно-поверхневих явищ, що відбуваються на межі їхнього контакту з породою-колектором. Фізико-хімічні властивості нафти залежать від її складу, вмісту метанових (парафінових), нафтових та ароматичних вуглеводнів, а також вмісту кисневих сполук, представлених нафтовими та жирними кислотами фенольного характеру, ефірами та смолисто-асфальтеновими речовинами. Нафтові та жирні кислоти під час взаємодії з пластовими лужними водами утворюють солі (мила), які є водорозчинними ПАР, що різко знижують поверхневий натяг на межі розділу нафта-вода. У результаті солі можуть проникати через тонкий шар зв'язаної води й адсорбуватися на поверхні породи, змінюючи при цьому характер її змочуваності та напрямок дії капілярних сил.

Під час фільтрації пластових флюїдів у пористих середовищах, що характеризуються високою питомою поверхнею фільтрації, різко зростає роль молекулярно-поверхневих властивостей і явищ на кордоні розділу фаз, що зумовлено збільшенням числа поверхневих молекул, порівняно з кількістю об'ємних молекул на контакті рідин і твердого тіла, більш інтенсивним проявом їхніх властивостей і впливу на процеси змочування породи та капілярних ефектів. Змочуваність породи характеризує природу взаємодії твердого тіла з рідинами, зумовлюючи їхню залишкову водо- і нафтонасиченість, а також відносні фазові проникності для нафти і води, величину і знак капілярного тиску.

Змочуваність породи-колектора залежить не тільки від мінералогічного складу породи, а й від фізико-хімічних властивостей води і нафти, що насичують пласт. Оскільки в пластовій нафті тією чи іншою мірою присутні поверхнево-активні та полярні речовини, що можуть адсорбуватися породою, то, залежно від

їх співвідношення, змочувальна здатність води може зменшуватися, а самої нафти, відповідно, збільшуватися. Таким чином, нафта здатна виконувати функцію змочувальної фази, особливо щодо порід з високим вмістом органічної речовини.

Характер змочуваності породи тією чи іншою рідиною зумовлюється балансом сил міжмолекулярного тяжіння в самій рідині - когезією, і силами молекулярного тяжіння між молекулами рідини і молекулами твердого тіла (породи-колектора) на межі їхнього контакту, так званими адгезійними силами. Коли адгезійні сили переважають над когезійними, тобто силами тяжіння, злипання молекул води одна з одною, що характеризуються величиною поверхневого натягу, не відбувається, і поверхня породи-колектора вважається гідрофільною за типом змочування. І навпаки, якщо сили когезії більші за сили адгезії, то поверхня породи-колектора по відношенню до води стає гідрофобною, тобто такою, що не змочується водою.

Ступінь змочування породи-колектора тією чи іншою рідиною характеризується краєвими кутами змочування (θ). Для гідрофільної породи краєві кути змочування на межі її контакту з водою змінюються в межах від нуля до 90°, а на контакті з гідрофобною породою в межах від 90° до 180°. За величини крайового кута в 90° змочуваність породи вважається нейтральною. Таким чином, змочуваність породи-колектора характеризує схильність мінералів породи до контактування з тією чи іншою рідиною, а величина крайового кута змочування характеризує силу їхньої міжмолекулярної взаємодії. При цьому чим більші сили міжмолекулярної взаємодії на межі контакту води і породи, тим менші краєві кути змочування.

Основні мінерали породи-колектора до міграції нафти є гідрофільними. Однак ступінь їхньої змочувальної здатності визначається величиною адсорбційних сил породи-колектора по відношенню до тієї чи іншої рідини. Поверхня зерен кварцу в піщаних породах має набагато більшу силу тяжіння молекул води, порівняно з адсорбційною силою карбонатних порід. Тому карбонатні породи менш гідрофільні, ніж пісковики, і крапля води, поміщена на

поверхню карбонатної породи, матиме краєвий кут змочування більший, ніж крапля води на межі з кварцовою породою (пісковиками).

Порода-колектор за своєю структурою є гранулярним (поровим) колектором, що складається із зерен породоутворювальних мінералів, які характеризуються різним ступенем змочуваності. Змочувальна фаза в таких колекторах розташовується на поверхні зерен породи у вигляді плівки певної товщини, зумовленої величиною сили міжмолекулярного тяжіння речовин, що контактують (води і породи або нафти і породи). Товщина шару плівкової води визначається молекулярно-поверхневими силами, залежно від матеріалів коливається в широких межах і становить на гладких поверхнях (кварц, скло) 0,1 мкм, на межі пісок-вода 0,7-1,0 мкм, на керні кварцового пісковика 0,4 мкм.

Якщо товщина молекули води d = 2,8 10-8 см і товщина плівки води Δ = 0,1 мкм, то кількість молекулярних шарів води (n), що утримуються адгезійними силами тяжіння, досягає величини, що дорівнює n = 357.

Товщина плівки води і залишкова водонасиченість породи-колектора в процесі витіснення води нафтою під час формування нафтового покладу є величинами, що не зменшуються, для такого типу колекторів, тому що зумовлені дією молекулярно-поверхневих сил на межі їхнього контактування.

Оскільки характер змочування мінералів породи тією чи іншою рідиною неоднозначний, то і змочуваність породи буде змішаною, що має плямисту, мозаїчну структуру.

Інтенсивно адсорбуються з нафти на поверхні кварцу високомолекулярні нафтові та жирні кислоти, проте останні сильніше і в більшій кількості. Асфальтени також адсорбуються на поверхні кварцового піску, як змоченого, так і не змоченого водою.

Гідрофобізація поверхні породи-колектора відбувається тільки за безпосереднього зіткнення з нафтою і неможлива за наявності плівки води, якщо в нафті відсутні водорозчинні ПАР. Адсорбція активних компонентів нафти на поверхні породи-колектора відбувається сильніше і в більшій кількості, чим більш вона гідрофільна.

Тому глини, будучи яскраво гідрофільними мінералами, краще адсорбують ПАР з нафти, ніж піски. Особливо інтенсивно вони адсорбують асфальтенові речовини, а за їх відсутності - смоли. Великі молекули асфальтенів не проникають у дуже вузькі пори глини, і поверхня їх залишається недоступною для адсорбції асфальтенів, на відміну від молекул смол, що мають менші розміри. Молекули асфальтенів, порівняно зі смолами, легше витісняють молекули води з поверхні глини і стають на їхнє місце.

Під час адсорбції асфальтенів, високомолекулярних смол і нафтових кислот на твердій поверхні утворюються колоїдні шари нафти, які мають велику товщину, від декількох часток до одиниць мікронів, внаслідок чого відбувається загасання фільтрації нафти навіть за високої проникності пористого середовища. Під час фільтрації нафти її активні компоненти будуть адсорбуватися на поверхні породи-колектора. Зі збільшенням вмісту зв'язаної води в породі-колекторі втрата нафтою активних компонентів під час фільтрації знижуватиметься. Адсорбція асфальтенів з нафти в несцементованих пісковиках зменшується майже вдвічі при зростанні водонасиченості породи з 10% до 30%.

Під час фільтрації нафти через водонасичену карбонатну породу її активні компоненти адсорбуються більш інтенсивно, ніж під час фільтрації через водонасичений пісок тієї ж проникності. Насамперед на поверхні породи адсорбуються асфальтени, смоли, високомолекулярні жирні та нафтові кислоти. Інтенсивність адсорбції цих компонентів зростає зі збільшенням вмісту їх у нафті, зі зростанням питомої поверхні фільтрації породи та її гідрофільності, а також зі зменшенням вмісту зв'язаної води в породі.

Процес взаємовитіснення нафти водою і води нафтою значною мірою визначається механізмом вибіркового змочування. Тому під час розкриття теригенних колекторів з яскраво вираженими гідрофільними властивостями відносна фазова проникність для фільтрату бурового розчину на водній основі буде щонайменше втричі нижчою, ніж у гідрофобних колекторах. Очевидно, змінивши характер змочування породи, тобто зробивши її гідрофобною, відносні фазові проникності для фільтрату бурового розчину зростуть утричі й більше

разів, порівнюючи з її величиною в гідрофільних колекторах. Це означає, що за гідрофобізації поверхні породи-колектора створюються більш сприятливі умови для виносу фільтрату бурового розчину з призабійної зони пласта.

Проникнення жорстких вод в пласт у вигляді фільтрату бурового розчину, рідин глушіння, кислотних розчинів або наявність їх у пласті у вигляді зв'язаної води на поверхні породи-колектора сприяє гідрофобізації нафти, на відміну від лужних вод, які впливають на її гідрофілізацію. Чим більша величина поверхневого натягу на межі розділу нафта-вода, тим більш гідрофобною буде поверхня породи-колектора.

Залежно від літотипу породи-колектора і співвідношення в ній кількості змочуваних і незмочуваних мінералів можна розглядати її як породу з більш вираженими гідрофільними властивостями або як гідрофобну. Властивий таким мінералам породи-колектора тип змочуваності тією чи іншою рідиною не змінюється від характеру її насичення. Гідрофільну породу, вільну від води, можна наситити нафтою, але вона не перестає бути гідрофільною. При надходженні в неї води почнеться мимовільне витіснення нафти за рахунок капілярного витіснення. Це явище в гідрофільних колекторах допомагає проникненню води в шари породи-колектора, сприяючи тим самим підвищенню їхньої нафтовіддачі в більш високих межах, ніж це спостерігається під час заводнення гідрофобних колекторів.

Якщо водна плівка міцна, стабільна, що спостерігається за високої концентрації хлориду натрію у воді (1 моль/м3 і pH = 8), то компоненти сирої нафти (асфальтени) не можуть закріпитися на поверхні породи-колектора, тобто зробити її гідрофобною.

За низької концентрації розсолу хлориду натрію (0,01 моль/м3 і pH=4) процес гідрофобізації можливий.

Зміна характеру змочування породи може відбутися під впливом ПАР, що проникають у ПЗП разом із буровим розчином у процесі буріння свердловини. Змочуваність породи-колектора змінюється під впливом високої температури,

поверхня кварцу при цьому стає більш гідрофобною, а поверхня кальциту менш гідрофільною.

Змочуваність породи-колектора в нафтонасичених пластах з підошвенними водами варіюється від покрівлі до її підошви. У підошвенній частині пласта в зоні водо- нафтового контакту порода-колектор переважно насичена водою, а у верхній частині поверхні в основному змочується нафтою.

Структура пустотного простору порових колекторів характеризується наявністю великих і дрібних пір, при цьому великі пори насичені нафтою, а дрібні водою. У результаті характер змочуваності такої породи стає змішаним, оскільки частина порожнистого простору, що містить у собі великі пори, переважно гідрофобна, а інша є гідрофільною. І внаслідок високих капілярних тисків дрібні пори перешкоджають проникненню нафти та зміні характеру змочування породи на гідрофобний. У цих умовах відносна проникність нафти висока, оскільки фільтрація відбувається через найбільші пори. Відносна проникність води при цьому практично дорівнює нулю.

За змішаного характеру змочування вода, що закачується в пласт, проникає спочатку в найбільші пори, витісняє з них нафту, і залишається в центрі, оскільки поверхня пір гідрофобна. Відносна проникність нафти при цьому швидко знижується, оскільки найбільш проникні канали між порами заповнюються водою.

Вода, що вторгається в пласт, не ізолює нафту в порах, тому що має можливість виходу із заповнених пір поверхнями, що змочуються нафтою. Характерно, що під час витіснення нафти з гідрофільних колекторів її відносна фазова проникність у ділянці низької водонасиченості пласта (від 30 % до 50 %) стає у 2,5 раза вищою, ніж у гідрофобних колекторах тієї самої ділянки водонасиченості. Відносна фазова проникність для води в гідрофільних колекторах в області високої водонасиченості виявляється нижчою, ніж у гідрофобних. Обумовлено це тим, що нафта в гідрофільних колекторах, як зазначалося вище, блокується капілярними силами. При цьому вона у вигляді зерен перебуває в досить великих порах або системі пор, частина з яких

внаслідок різних швидкостей просування води у порових каналах виявляється ізольованою, неохопленою процесом витіснення.

Народжується парадоксальне явище: водонасиченість гідрофільних колекторів висока, а водопроникність низька. Пояснюється це тим, що фільтрація води відбувається через систему дрібніших, не насичених нафтою порових каналів, внаслідок високих капілярних тисків у них, у той час як порова, що залишилася в пласті нафта замкнена у великих порах, внаслідок чого перешкоджає фільтрації.

Зворотна картина спостерігається в гідрофобних колекторах, нафтопроникність яких за високої початкової нафтонасиченості набагато нижча, ніж у гідрофільних. Вода при цьому розташована у великих порах, у той час як нафта фільтрується дрібними поровими каналами.

Таким чином, відносні фазові проникності для змочувальних фаз у сфері високої їхньої насиченості набагато нижчі від відносних фазових проникностей для незмочувальних фаз.

У зв'язку з цим відносна фазова проникність для нафти в гідрофобних колекторах менша (майже вдвічі), порівняно з її величиною в гідрофобних.

І навпаки, відносна фазова проникність для води в гідрофільних колекторах у ділянці високих значень водонасиченості приблизно у 2-4 рази нижча, ніж у гідрофобних.

Під час взаємовитіснення нафти і води в момент глушіння свердловин, під час інфільтрації (гідрогеології) бурового розчину на водній основі в пласт у процесі його розкриття, а також під час проведення кислотних обробок ПЗП і освоєнні свердловин відбувається диспергування води в нафті та нафти у воді. Явище супроводжується утворенням як прямої, так званої гідрофільної емульсії типу нафта у воді, так і зворотної (гідрофобної) емульсії типу вода в нафті. У процесі формування особливо стійких емульсій води в нафті на поверхні крапель води концентруються асфальтени, присутні в нафті у вигляді твердих (структурованих) плівок, що перешкоджають їхньому злиттю.

Утворення такого роду міцних плівок з асфальтенів на межі вода-нафта відбувається в тих випадках, коли нафта містить велику кількість смол і не містить нафтенових кислот. Ці емульсії є грубо-дисперсними системами з розмірами зерен не меншими за 0,01 - 0,1 мкм. Переміщення таких зерен у порovому просторі ПЗП можливе за умови, коли поперечні розміри порових каналів удесятеро і більше перевищують розміри зерен емульсії.

Оскільки порода-колектор являє собою неоднорідне пористе середовище, що характеризується наявністю великих і дрібних пір, а також вузьких провідних порових каналів між ними і мікротріщин, вільне переміщення крапельок води в ньому досить ускладнене. Це є однією з головних причин зниження нафтопроникності ПЗП при проникненні в неї водної фази.

Для полегшення виносу води в емульгованому стані з ПЗП необхідно зменшити розміри крапель шляхом диспергування емульсії за допомогою ПАР, що знижують поверхневий натяг на межі розділу фаз. Водночас при утворенні в порovому просторі емульсії типу вода в нафті різко знижується і величина відносної фазової проникності для води, особливо в міру збільшення карбонатності пористого середовища і активності нафти.

Найяскравіше проявляється цей ефект у ділянці високої водонасиченості породи-колектора, а також зі зменшенням швидкості фільтрації пластового флюїду у ПЗП і градієнта тиску, що спостерігається вже на незначній відстані від стінки свердловини, що посилюється і на низьких величинах депресії на пласт під час освоєння свердловин.

3.2. Вплив техніко-технологічних факторів на проникність призабійної зони пласта.

Зниження проникності породи-колектора в ПЗП значною мірою відбувається через проникнення в неї фільтратів бурового та цементного розчинів, а також інших технологічних рідин в процесі буріння й освоєння свердловин. Під час проведення кислотних обробок пласта можливе утворення в призабійній зоні емульсії типу кислота в нафті, при цьому на поверхні крапель кислоти утворюються щільні плівки з асфальтенів, гудронів, парафінів і смол.

Розкриття пласта та операції, пов'язані з проникненням у ПЗП технологічних рідин на водній основі, супроводжуються витісненням нафти з пір пласта водою, що призводить до збільшення водонасиченості породи-колектора і до утворення в ПЗП змішаної водонафтової зони.

Спільна течія води та нафти в зоні відбувається у вигляді нестійкої емульсії типу нафта у воді, у вигляді стійкої емульсії типу вода в нафті або у вигляді двофазної струменевої спільної фільтрації нафти і води.

Проникнення фільтрату бурового розчину в призабійну зону пласта в процесі його розкриття призводить до збільшення водонасиченості, до зміни поверхневого натягу на межі розділу фаз нафта-вода, до зниження відносних фазових проникності (ВФП) породи для нафти і води. Ступінь зниження ВФП визначається величиною водонафтонасиченості породи-колектора, поверхневого натягу (σ) на межі розділу фаз, в'язкістю нафти (μ) і швидкістю потоку флюїду (ν) у ПЗП і функціонально залежить від величини параметра $\pi = \sigma/\mu\nu$ і водонафтонасиченості породи (рис. 3.1; 3.2). Чим менша величина параметра π, що досягається низькими величинами поверхневого натягу на межі розділу нафта-вода та високою швидкістю фільтрації пластового флюїду в призабійній зоні, тим вищою є ВФП для нафти і води в усьому діапазоні зміни водонафтонасиченості породи-колектора.

Характер цих залежностей такий, що за малих величин параметра π (π=5,1

103) і водонасиченості пласта (до 20 %) ВФП для нафти доволі високі та мають становлять величину в межах 60-62% від абсолютної проникності породи. За високої водонасиченості породи, що досягає 30%, ВФП знижується майже вдвічі і призводить до значної втрати продуктивності свердловин. Ступінь зниження проникності породи-колектора визначається також типом і концентрацією хімічних реагентів, які використовуються для приготування бурових розчинів.

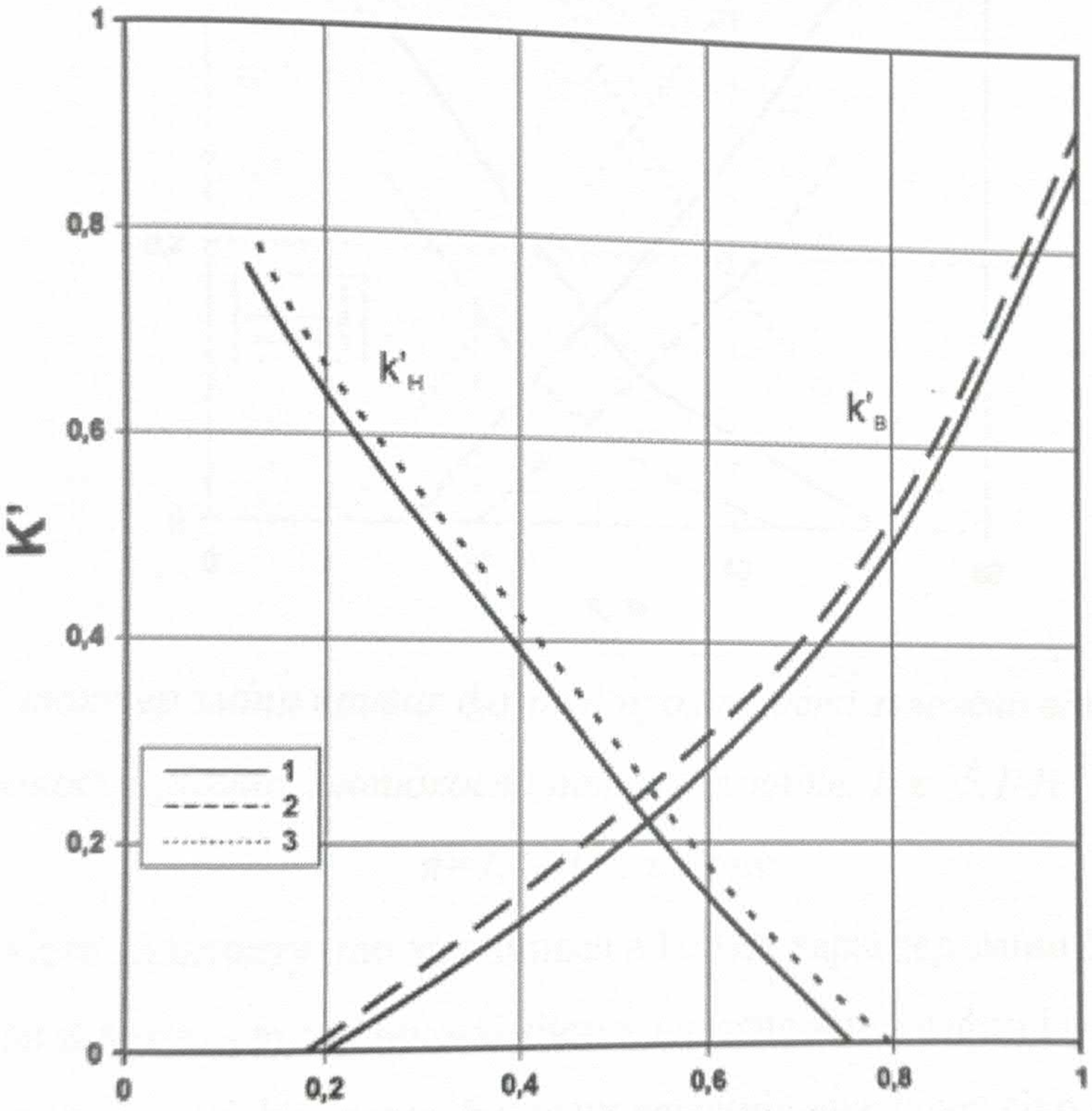

Рис. 3.1. Залежність відносних проникностей проникностей піску для нафти і води від насиченості водою порового простору. Міжфазний поверхневий натяг рідин: 1 - 34 мН/м; 2, 4 - 5 мН/м

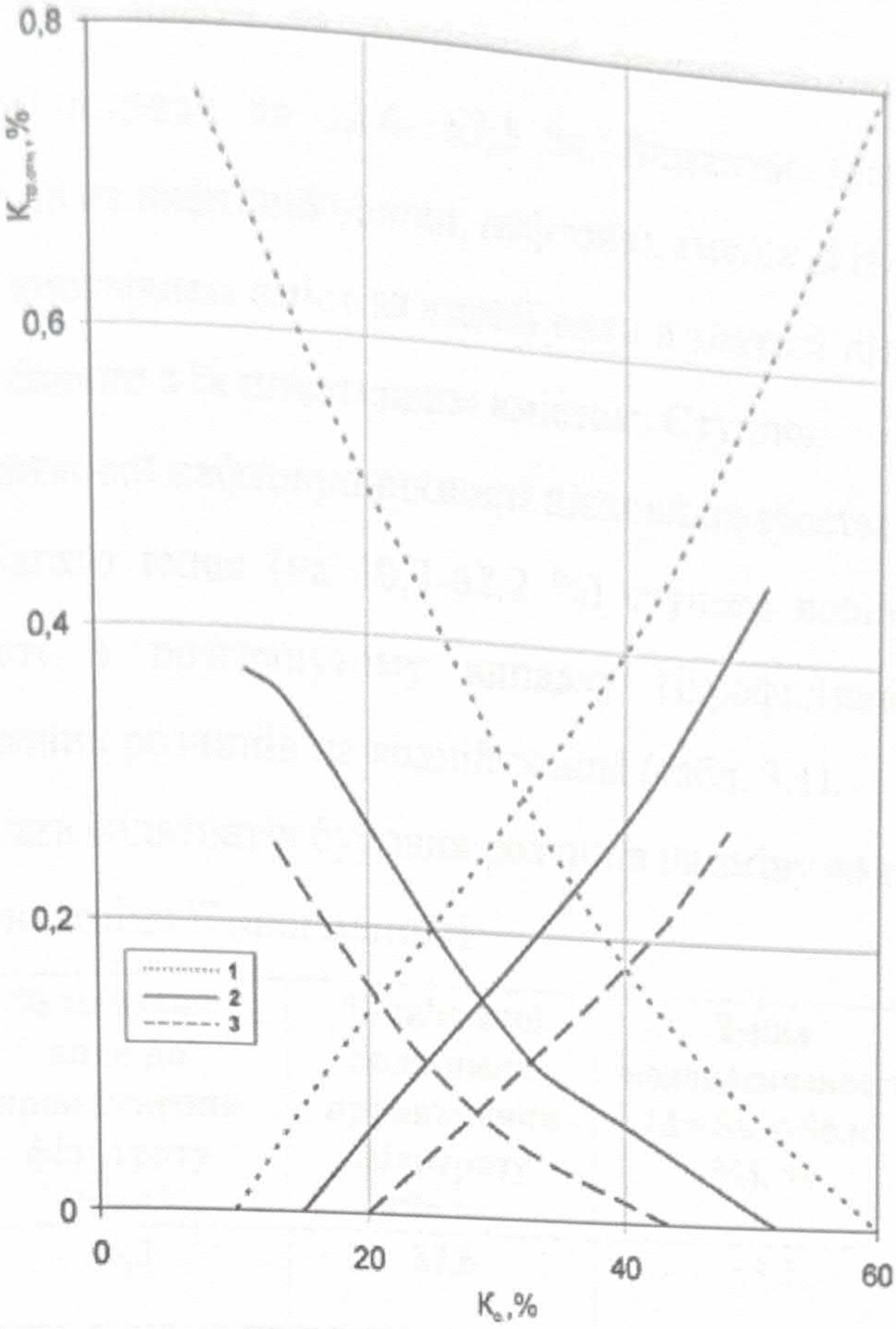

Рис. 3,2. Характер зміни кривих фазової проникності залежно від поверхневого натягу, в'язкості рідини і швидкості потоку флюїдів. 1-π=5,1-10^3; 2-π=4-10^4; 3-π=1,4-10^6 ; $\pi=\sigma/\mu v$

Кількість фільтрату, що залишився в ПЗП, і характер зміни ВФП для нафти і води залежать від фізико-хімічних властивостей нафти і фільтрату, що проник у пласт. Водні фільтрати бурових розчинів внаслідок гідрофільних властивостей породи міцно утримуються в призабійній зоні пласта і під час освоєння свердловини видаляються з неї з великими труднощами і не завжди в повному обсязі.

Як показують результати лабораторних досліджень на керновому матеріалі [10], після прокачування фільтратів бурових розчинів на водній основі та подальшого витіснення їх нафтою частина фільтрату (від 3,3 % до 10,7 %) залишається невитягнутою. Це призводить до збільшення водонасиченості у зразках породи, порівняно з порівняно з її початковим вмістом, а отже, до різкого

зниження ВФП для нафти та зменшення ступеня відновлення початкової нафтопроникності породи до 32,4- 67,5 %. Водночас під час прокачування фільтратів розчинів на нафтовій основі, нафтових емульсій із солоною водою або розчину вапна з крохмалем вміст зв'язаної води в зразках пісковика знижується на 0,3-2,2 %, порівняно з їх початковим вмістом. Ступінь відновлення початкової нафтопроникності пісковиків зростає при цьому до 77,8-94,6 %, що набагато вище (на 10,3-62,2 %) ступеня відновлення початкової нафтопроникності в розглянутому випадку гідрофілізації зразків породи фільтратами бурових розчинів на водній основі (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Вплив фільтратів бурових розчинів на зміну водонасиченості породи та ступеня зміни її проникності

Промивальна рідина	% зв'язаної води до проникнення фільтрату (Sв.н.)	% зв'язаної води після проникнення фільтрату (Sв.к.)	Зміна водонасиченості (Δ= Sв.к-Sв.н, %), %	Відновлення проникності, %
Глинистий розчин	34,3	37,6	+3,3	67,5
Прісна вода + крохмаль	34,6	45,3	+10,7	32,4
Прісна вода + КМЦ	32,2	36,2	+4,0	54,1
Вапно + крохмаль	28,5	27,4	-1,1	87,0
Вапно + таннат	36,2	43,3	+7,1	54,2
Емульсія з прісною водою	32,0	37,7	+5,7	43,2
Емульсія з солоною водою	28,8	26,6	-2,2	77,8
Розчин на нафтовій основі	25,2	24,9	-0,3	94,6

Річ у тім, що проникнення фільтратів глинистих розчинів у ПЗП супроводжується зміною товщини гідратних шарів на стінках порових каналів породи внаслідок різного ступеня мінералізації зв'язаної води і фільтрату. При цьому фільтрати прісних бурових розчинів призводять до збільшення товщини

гідратних шарів на поверхні пір колектора, звужуючи втричі й більше разів прохідний переріз порових каналів для фільтрації пластових флюїдів і тим самим зменшуючи нафтопроникність породи.

Характерно, що адсорбційно-гідратні шари, які утворюються на поверхні мінералів, що складають породу-колектор, вельми стійкі й міцно пов'язані з його кристалічною будувою. Це зумовлено різною адсорбційною активністю мінералів, що впливає на міцність, щільність і стійкість адсорбційно-гідратних шарів на їхній поверхні, співвідношенням адгезійних і когезійних сил у зоні контакту фільтрату з породою пласта. У зв'язку з цим видалення гідратних шарів, що утворилися з поверхні породи-колектора потоком нафти викликає певні труднощі й не завжди вдається повною мірою, знижуючи таким чином продуктивну характеристику пласта.

І навпаки, лужні та кислі технологічні рідини, що характеризуються досить високою мінералізацією, яка перевищує мінералізацію зв'язаної води, сприяють зниженню товщини гідратних шарів пласта та зменшенню залишкової водонасиченості пласта, визначаючи тим самим високий ступінь відновлення його нафтопроникності в призабійній зоні. Такий вплив мінералізації фільтрату виражений більшою мірою, ніж вплив концентрації лугу у фільтраті бурового розчину. Це зумовлює вищий ступінь відновлення нафтопроникності колекторів за впливу на них мінералізованого фільтрату хлоркальцієвого розчину, на відміну від фільтрату глинистого розчину, обробленого вуглелужним реагентом, що характеризується меншою величиною мінералізації та більшою величиною лужності, що досягає 10%.

Негативний вплив збільшення товщини гідратних шарів на поверхні порових каналів, що призводять до зростання водонасиченості колектора на 3-10 %, особливо різко відбивається на нафтопроникності продуктивних низькопроникних пластів у процесі буріння свердловин із застосуванням прісних глинистих розчинів. Річ у тім, що при низькопроникні колектори характеризуються здебільшого малими розмірами порових каналів до $r_{п.к.} = 0,5 \div 2,5$ мкм, порівнянними з товщиною гідратних шарів (D = 0,1 ,0,2 мкм і більше) на

поверхні порових каналів (табл. 3.2). Зміна фізико-хімічних властивостей фільтратів бурових розчинів у разі застосування різних реагентів для їхнього оброблення спричиняє зміну змочуваності породи та міжфазного поверхневого натягу на межі розділу нафта-вода, призводячи таким чином до зміни фазових проникностей для нафти і води. У разі додавання реагентів, що зменшують поверхневий натяг, знижується капілярний тиск $P_к$ у порових каналах на величину $\Delta P_к$, що визначається співвідношенням:

$$\Delta P_k = \frac{2(\sigma_0 - \sigma_1)\cos\theta}{r}, \qquad (3.1)$$

де σ_0, σ_1 - зміна поверхневого натягу на межі розділу нафта-вода;

$\cos\theta$ - краєвий кут змочування;

r - середній радіус порових каналів.

Внаслідок цього збільшується рухливість нафти і води в ПЗП і підвищується фазові проникності породи для пластових флюїдів.

У разі збільшення поверхневого натягу на межі розділу фільтрат - пластова нафта капілярний тиск у ПЗП не тільки зростає, а й змінює напрямок своєї дії в протилежний бік, тобто від стінки свердловини вглиб пласта.

Внаслідок зміни змочуваності поверхні породи знижуються фазові проникності для нафти і фільтрату, перешкоджаючи притоку нафти з пласта і вилучення фільтрату з ПЗП.

Дослідженнями [7] показано, що при зниженні величини поверхневого натягу на межі розділу нафта - вода з σ_0 = 34 мН/м (дин/см) до σ_1=5,0 мН/м (дин/см), тобто в 6,8 раза, відносні фазові проникності для нафти зростають на 11%, а для води вдвічі. Характерно, що за рівних величин їхніх фазових насиченостей ($S_В$=$S_Н$=54%) фазові проникності для нафти і води, внаслідок зниження поверхневого натягу на межі розділу фаз, зростають одночасно на 25% (рис. 3.2). Це призводить до збільшення рухливості пластових флюїдів у ПЗП та її інтенсивного очищення від фільтрату бурового розчину, сприяючи тим самим значному зростанню продуктивності свердловин.

Аналіз негативного впливу фільтрату хлоркальцієвого розчину, що містить реагент типу конденсованої сульфіт-спиртової барди (КССБ-1), що є поверхнево-активною речовиною, і впливу фільтрату глинистого розчину, обробленого вуглелужним реагентом, у якому відсутня ПАР, також показав, що зниження поверхневого натягу на межі розділу нафта - фільтрат хлоркальцієвого розчину сприяє підвищенню ступеня збереження природної проникності пористого середовища в 1,33-3,5 раза і більше, порівняно з впливом фільтрату глинистого розчину, обробленого вуглелужним реагентом (табл. 3.2). У міру збільшення концентрації КССБ-1 у фільтраті хлоркальцієвого розчину до 5-10% коефіцієнт відновлення проникності породи може досягати високих значень.

Інакше кажучи, КССБ-1 є реагентом, що сприяє збереженню природної проникності породи в досить високих межах.

Можливість розвитку тих чи інших фізико-хімічних процесів у ПЗП, що впливають на зміну її нафтопроникності, певною мірою залежить і від фізико-хімічної характеристики нафти, яку класифікують на чотири групи:

1. неактивні нафти, що містять мінімальну кількість (до 0,06%) органічних кислот (нафтові та жирні кислоти), що характеризуються поверхневим натягом на кордоні з пластовою лужною і морською водою в межах 25-35 дин/см (мН/м);

2. малоактивні нафти, що містять від 0,1 до 0,25% органічних кислот та інших сполук, здатних омилюватися лугом з утворенням солей, які є водорозчинними ПАР, характеризуються поверхневим натягом на кордоні з морською водою в межах 14-25 дин/см (мН/м). На межі з лужними пластовими водами поверхневий натяг, за рахунок утворення великої кількості ПАР, знижується в 4-5 разів, порівняно з морською водою, і становить 7-8 дн/см (мН/м);

3. активні нафти, що містять від 0,3 до 1,0 % органічних кислот, характеризуються поверхневим натягом на кордоні з морською водою в межах 14-25 дн/см (мН/м), а на кордоні з лужними пластовими водами від 1 до 7 дн/см (мН/м);

4. високоактивні нафти, що містять більшу кількість (від 1,0% до 2,5%) органічних кислот, характеризуються вельми низьким поверхневим натягом на кордоні з пластовою лужною водою - у межах 1 дин/см (мН/м) і менше, тоді як на кордоні з морською водою лише в межах 12-25 дин/см (мН/м).

Відсутність у пластовій нафті природних поверхнево-активних компонентів багаторазово збільшує можливість формування гідратних шарів.

Оскільки такі нафти на твердій поверхні утворюють неміцні адсорбційні шари, то їх легко руйнує фільтрат промивної рідини, який проникає у ПЗП, спричиняючи інтенсивну гідролізацію породи-колектора. Під час освоєння свердловин цей фактор також має негативну дію, оскільки через відсутність поверхнево-активних компонентів ускладнюється диспергування води, що залишилася у ПЗП води і витісняла її з поверхні породи-колектора.

Саме тому активні та високоактивні нафти, що містять найбільшу кількість органічних кислот, будуть більш ефективніше витісняти із ПЗП воду, що виникла в процесі розкриття продуктивного пласта.

Активні та високоактивні нафти краще витісняють із призабійної зони пласта лужну воду, тому залишкова водонасиченість ПЗП при цьому менша, ніж у жорсткій воді. Обумовлено це тим, що під час взаємодії полярних компонентів нафти з лугом, що супроводжується утворенням мил, товщина гідратного шару під нафтою сильно зменшується. Мила, адсорбуючись на твердій поверхні, знижують її гідратацію, а адсорбуючись на межі нафта-вода, зменшують міжфазний поверхневий натяг, що сприяє розриву прошарку води, який знаходиться між нафтою і твердою поверхнею, призводячи до її гідрофобізації.

На величину водонасиченості призабійної зони пласта впливають і літологічні властивості породи-колектора. Ступінь змочуваності карбонатів нафтою більший, ніж із пісковиками, отже залишкова водонасиченість карбонатних колекторів буде меншою.

Кількість залишкової води в ПЗП при витісненні води нафтою зменшується в міру збільшення:

- активності нафти;

- лужності води;
- гідрофобності пористого середовища;
- проникності породи;
- вмісту карбонатної фази в породі-колекторі;
- зменшення пластової температури;
- зменшення кількості розчиненого у нафті газу.

Відповідно до цього ВФП для нафти зростають у міру збільшення карбонатності породи-колектора, підвищення активності нафти і зменшення кількості залишкової води в ПЗП.

Різке зниження відносних фазових проникностей для нафти і води спостерігається за низьких величин градієнтів тиску в ПЗП, тобто за малих величин депресій на пласт; за утворення у поровому просторі емульсій типу вода у нафті або нафта у воді.

Таблиця 3.2. Вплив фільтрату бурових розчинів на зниження проникності породи

Характеристика керна				
Пористість, %	**Проникність, мкм²**	**Кількість залишкової води, %**	**Температура досліду, °С**	**Коефіцієнт відновлення проникності β, %**
Фільтрат 10% ВЛР, гумінових – 0,38%				
20,4	0,163	30	20	68
20,9	1,501	12	20	28
21,3	0,193	33	20	72
24,5	0,415	21	60	78
20,5	0,405	28	60	64
15,6	0,157	-	60	43
23,0	0,644	-	20	44
Фільтрат ХКР, органіки КССБ-1 – 1,38%, Са – 0,205% (10% КССБ-1)				
-	0,616	57	20	102
19,9	0,338	14	20	108
17,1	0,027	66	20	78
-	0,028	56	20	82
-	0,356	23	20	103
Фільтрат ХКР, органіки КССБ-1 – 0,69%, Са – 0,205% (5% КССБ-1)				
19,9	0,885	34	20	110
Фільтрат ХКР, органіки КССБ-1 – 0,138%, Са – 0,205% (КССБ-1 – 1%)				
19,5	0,0206	40	20	85

Ліофобні зворотні емульсії, навіть гранично стабілізовані структурованими адсорбційними шарами, завжди є грубодисперсними системами з крапельками розміром не менше 1,0-0,1 мкм. Краплі нафти, що перебувають у вигляді емульсії у воді, фільтруючись через пори, діаметр яких менший за діаметр крапель, будуть закупорюватись, оскільки для приведення крапель у рух необхідно подолати різницю капілярних тисків менісків, зумовлену їхньому положенням у порах. Для приведення крапель у рух необхідно створювати великі градієнти тисків, які в пластових умовах відсутні навіть поблизу забою свердловини, особливо в пластах із низьким пластовим

тиском. Під час підходу фронту нафти до призабійної зони пласта ці краплі разом з основним потоком рухатимуться до вибою свердловини як єдине ціле.

У разі утворення в ПЗП емульсії типу вода в нафті на поверхні крапель води концентруються асфальтени, які присутні в нафті, утворюючи тверді (структуровані) плівки, що перешкоджають злиттю крапель води і руйнуванню емульсії. Утворення таких плівок відбувається в середовищі смолистої нафти, що не містить нафтенових кислот. Краплі води, оточені адсорбційними плівками, не можуть злитися із загальним фронтом води, та ні з похованою водою, що знаходиться на поверхні породи-колектора. Займаючи центральну частину пор, вони рухатимуться в нафті, поки не закупорять пори, діаметр яких не перевищує діаметра краплі. Краплі не зможуть злитися з потоком нафти, а тому не будуть приведені в рух.

Водонафтові емульсії, що утворюються в ПЗП, сильно ускладнюють приплив нафти до вибою свердловин, оскільки мають високу в'язкість, порівняно з пластовою нафтою. В'язкість емульсії типу вода в нафті збільшується пропорційно її обводненості і, як показують розрахунки за формулою 3.2, зростає більш ніж у 2,5 раза при зростанні обводненості на 30% і вище (рис. 3.3).

$$\mu_e / \mu_H = 1/(1-B)^{2,5}, \qquad (3.2)$$

де В - обводненість емульсії;

μ_e, $\mu_н$ - в'язкість емульсії та нафти.

Оскільки в'язкість такої емульсії в кілька разів вища за в'язкість пластової нафти, то певною мірою зменшується рухливість пластового флюїду (к/μ) у ПЗП під час освоєння свердловин, знижуючи тим самим її продуктивність. Саме ця обставина, пов'язана з утворенням водонафтової емульсії (вода в нафті), і є основною причиною зниження фазової проникності для нафти в ПЗП в умовах проникнення в неї води під час розкриття пласта.

У всіх випадках утворення емульсії типу вода в нафті фазова проникність породи-колектора для нафти в призабійній зоні пласта нижча, ніж це випливає із

закону фазових проникностей для нафти і води за їхньої спільної фільтрації в пористому середовищі. Процесі розкриття пласта уникнути утворення емульсій подібного роду неможливо, тому фактична продуктивність свердловини виявляється нижчою за потенційну, а для її підвищення потрібне застосування найефективніших методів інтенсифікації припливів нафти.

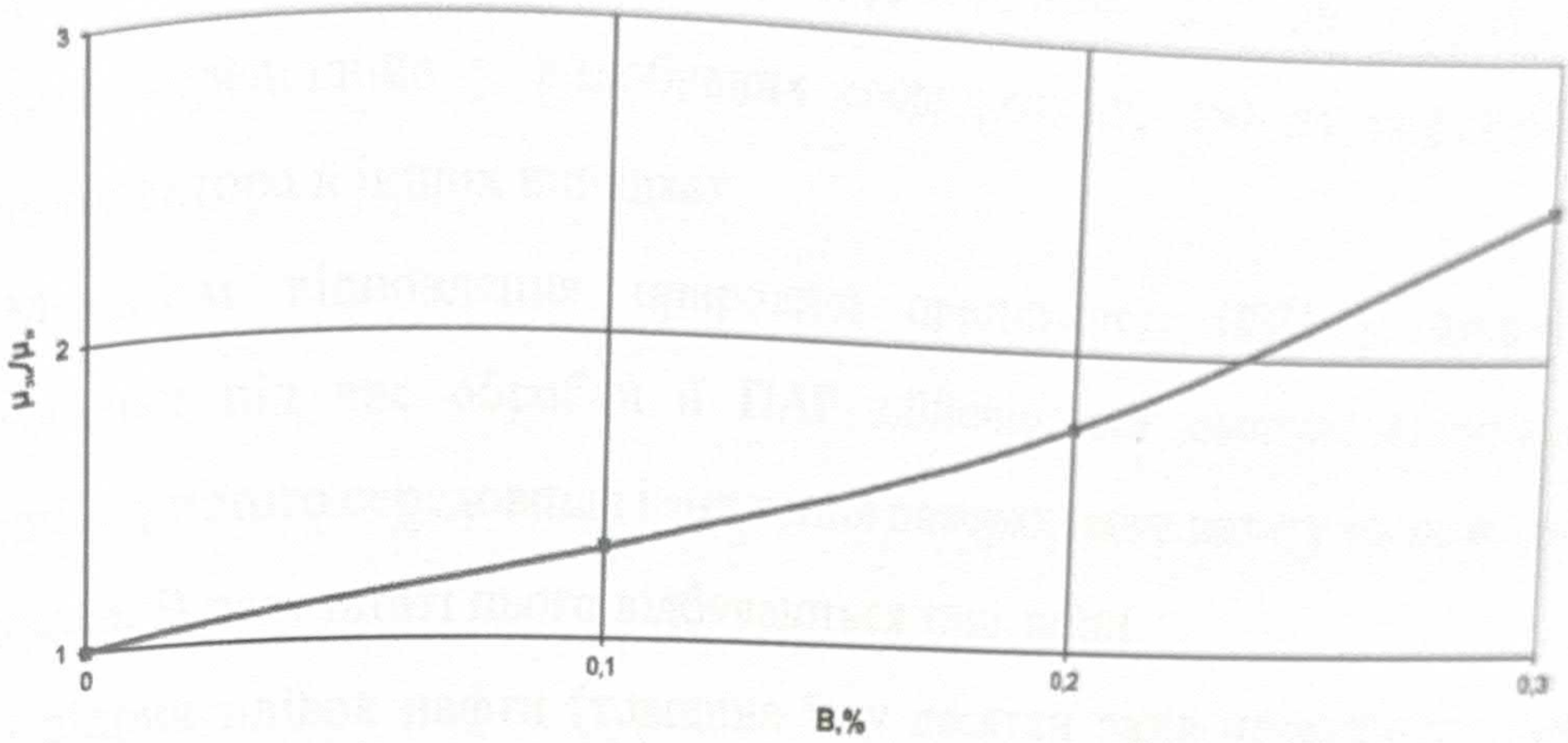

Рис. 3.3. Вплив обводненості (В) гідрофобної емульсії на зміну її в'язкості ($\mu_е/\mu_н$)

3.3. Механізм відновлення природної проникності призабійної зони пласта при обробці її ПАР.

Вкрай ефективними методами руйнування утворених емульсій у призабійній зоні пласта і відновлення її природної проникності є методи обробки поверхнево-активними речовинами, спрямованими або на гідрофілізацію пористого середовища у видобувних свердловинах, або на гідрофобізацію породи-колектора в інших випадках.

Механізм відновлення природної проникності ПЗП у видобувних свердловинах під час обробки її ПАР здійснюється шляхом гідрофілізації поверхні пористого середовища і зниження поверхневого натягу на межі розділу нафта-вода. В результаті цього відбуваються такі зміни:

- відрив плівок нафти (товщина їх у десятки разів перевищує товщину плівки зв'язаної води) від поверхні породи-колектора, що супроводжується збільшенням прохідного перерізу порових каналів для нафти;

- ефективне руйнування високов'язких емульсій типу нафта у воді, що призводить до різкого збільшення рухливості пластового флюїду в ПЗП;

- у кілька разів зменшується розмір крапель нафти, практично до розмірів дрібних пор і порових каналів між ними, що покращує умови для виносу їх із призабійної зони;

- змінюється характер течії пластових флюїдів у пористому середовищі: нафта ковзає центральною частиною порових каналів, а пристінною частиною рухається вільна вода, тобто виникають умови для інтенсивного витіснення води з ПЗП потоком нафти, для зниження її водонасиченості та збільшення фазової проникності.

Гідрофобізація поверхні пористого середовища ПАР супроводжується низкою явищ:

- впровадженням вуглеводневих ланцюгів ПАР у гідратну оболонку мінералів породи-колектора;

- ослабленням гідратних шарів на поверхні мінералів;

- порушенням орієнтованості гідратних шарів на поверхні породи;
- відривом плівкової води від поверхні породи-колектора;
- перетворенням, згортанням плівки води на дрібні краплі під дією когезійних сил;
- виносом дрібних крапель води з ПЗП фільтраційним потоком нафти, зниженням водонасиченості пласта в призабійній зоні.

Однак у гідрофільних колекторах величина відносних фазових проникностей для нафти набагато вища, ніж у гідрофобних, оскільки товщина плівки зв'язаної води на поверхні породи-колектора у багато разів менша за товщину адсорбційної плівки нафти. Тому прохідний перетин порових каналів для нафти в гідрофільних колекторах зберігається більшою мірою, ніж у гідрофобних.

Під час освоєння нагнітальних свердловин під закачування води в призабійну зону пласта закачують гідрофільні ПАР, що забезпечують зниження нафтонасиченості пласта внаслідок гідрофілізації породи-колектора, зниження поверхневого натягу на межі розділу фаз (нафта - вода) і відрив плівок нафти від поверхні породи-колектора. Крім того, руйнуються емульсії типу нафта у воді і зменшуються розміри крапельок нафти до розмірів дрібних порових каналів. У результаті прохідний перетин порових каналів звільняється від нафти, їхня фільтраційна характеристика відновлюється до природного стану, що призводить до збільшення прийомистості нагнітальних свердловин.

Характерною властивістю ПАР є здатність полегшувати видалення з порових каналів твердих дрібнодисперсних частинок бурових розчинів та інших технологічних рідин завдяки іонній та адсорбційній стабілізації твердих частинок, що перешкоджають їхньому злипанню і коагуляції. Молекули ПАР гідрокарбонатною частиною, нерозчинною у воді, приєднуються до частинок кольматанта, а гідрофільні групи орієнтуються на воду. Таким чином, частинки кольматанта, кожна з яких оточена молекулами ПАР, утворюють тонку емульсію, здатну фільтруватися через вузькі порові канали породи-колектора.

Під час обробки призабійної зони пласта водними розчинами ПАР зменшується капілярний тиск $P_к$, що перешкоджає витісненню води нафтою. Розрахунки за формулою 3.5 показують, що в низькопроникних теригенних колекторах (к=0,08 мкм^2 і пористості m=0,14) при зниженні величини поверхневого натягу на межі розділу фаз з σ =32,0 дин /см (мН/м) до σ =4,0 дин/см (4,0 мН /м), тобто у 8 разів, і одночасному зниженні краєвих кутів змочування з θ =45° до θ =0°, а також радіусі порового каналу $r_{п.к.}$ = 2,0 мкм величина капілярного тиску $P_к$,що перешкоджає витісненню води нафтою, знижується з $P_к$=0,022 МПа до $P_к$=0,004 МПа, тобто в 5,6 рази.

$$P_K = 2\sigma_{B-H} \cos\theta / r_{пк}, \qquad (3.3)$$

де $P_к$ - капілярний тиск;

$\sigma_{в-н}$ - поверхневий натяг на межі розділу нафта-вода;

θ - краєвий кут змочування;

$r_{п.к}$ - радіус порового каналу.

Розрахунки за формулою 3.4 показують, що за заданих значень капілярного тиску $P_к$=0,022 МПа, $R_к$=250 м, $r_с$=0,1 м, $r_р$=1,1 м, $\Delta Pr_р$=0,022 МПа величина депресії на пласт, необхідна для подолання капілярного тиску, що перешкоджає витісненню води нафтою з призабійної зони пласта у свердловину, становитиме ΔPc=0,0322 МПа.

$$\Delta \mathrm{Pr}_p = \frac{\Delta P_c x In R_k / r_p}{In R_k / r_c}, \qquad (3.4)$$

де $\Delta Pr_р$ – величина депресії в пласті на відстані rp від осі свердловини;

ΔPc – величина депресії на пласт на стінці свердловини;

$R_к$, $r_с$, $r_р$ – радіус контуру живлення пласта, радіус свердловини та радіус призабійної зони, в якій проявляється капілярний ефект, спрямований з свердловини в бік пласта. Відповідно, в низько-проникних теригенних колекторах (k=0,01 мкм^2 і m= 0,12, $r_{п.к}$=0,816 мкм), де капілярний тиск досягає

$P_к$=0,0548 МПа, величина депресії на пласт, необхідна для подолання капілярного тиску, що перешкоджає витісненню води нафтою, складе вже ΔPc= 0,0789 МПа, тобто в 2,45 рази більше величини депресії на пласт в попередньому прикладі.

При тривалому контакті глинистого розчину з продуктивним пластом, при заглушенні свердловин і при кислотних обробках глибина проникнення фільтрату бурового розчину або води в пласт може досягати величини понад 2 м. В цих умовах величина депресії на пласт, необхідна для подолання капілярного тиску в призабійній зоні пласта, досягне ΔPc= ,0887 МПа, тобто. у 2,75 рази вище, ніж у наведеному раніше прикладі.

Втрата дебіту свердловини за рахунок зростання капілярних тисків, що перешкоджають припливу нафти з пласта в свердловину, згідно з розрахунками за формулою 3.5, складає Q = 0,895 м3/ добу.

$$Q = \frac{2\pi k h \Delta P}{\mu In R_к / r_c}, \qquad (3.5)$$

де к - проникність пласта (0,08 мкм^2);

h - товщина пласта (10 м);

m - в'язкість нафти (2,0 МПа сек);

ΔPc - величина депресії на пласт, необхідна для подолання збільшеного капілярного тиску на контурі привибійної зони пласта радіусом $r_р$=1,1 м(0,032 2МПа);

Rк, rc– радіус контуру живлення пласта ($R_к$=250 м) та радіус свердловини (r_c = 0,1м); rp – радіус призабійної зони пласта, в якій проявляється капілярний ефект ($r_р$ = 1,1м).

В низькопроникних колекторах (к=0,01мкм^2, m=0,12 і $r_р$=1,1 м) втрата продуктивності свердловини досягає, як показують розрахунки за формулою 4.2, величини Q=0,274 м^3/доба, при $r_р$=2,0 м Q= 0,308 м^3/сут.

При однакових величинах депресії на пласт в межах $\Delta P_д$=6,0 МПа втрати в продуктивності свердловин відносно їх потенційного дебіту в розглянутих прикладах складуть: $Q/Q_п$ = 0,274 м^3/доба/20,8 м^3/сут=1,31% для низькопроникних колекторів і Q/Qп=0,894 м^3/доба/166,58 м^3/сут=0,54% в більш проникних колекторах. Таким чином, ефект відносного зниження продуктивності свердловин, обумовлений дією капілярного тиску в призабійній зоні пласта, зростає в 2,43 рази (від 0,54 % до 1,31 %), а по мірі зниження проникності породи-колектора в ПЗП в 8 разів (від к=0,08 мкм^2 до к=0,01 мкм^2).

При одночасному зниженні проникності породи-колектора в 8 разів і збільшенні розмірів ПЗП в розглянутих прикладах в 1,8 рази відносні втрати продуктивності свердловини відносно потенційної збільшуються в 2,7 рази.

Розрахунки показують, що зі збільшенням природної проникності пласта втрати продуктивності свердловини внаслідок негативного впливу капілярного тиску, що перешкоджає притоку нафти в свердловину, зростають і при к = 1,0 мкм^2 і m=0,2 складають Q = 10 м^3/сут. Це означає, що за рахунок зниження капілярного тиску в 5-7 разів і більше або зміни напрямку його дії шляхом обробки ПЗП ПАР можна досягти значного збільшення продуктивності, особливо в свердловинах, що вскрили високопроникні пласти великої товщини.

3.4 Фізико-хімічні основи застосування ПАР для відновлення природної проникності ПЗП

Утворення емульсій у привибійній зоні свердловин, гідратація, зміна характеру змочуваності породи-колектора, зміна напряму та величини дії капілярних сил призводять до зростання фільтраційних опорів ПЗП і значного зниження продуктивності свердловин. Для запобігання цим явищам застосовують ПАР, які або на стадії розтину продуктивних пластів додають бурові розчини, або додають в кислотні розчини на стадії освоєння свердловин. Вибір ПАР для обробки ПЗП залежить від фізико-хімічних властивостей нафти, характеру змочування породи-колектора, ступеня її водонафтонасиченості, температури пласта та ін.

Механізм процесу відновлення проникності ПЗП під час обробки її ПАР визначається типом застосовуваного ПАР для обробки свердловин та її хімічними властивостями. За своїм складом та хімічними властивостями всі поверхнево-активні речовини поділяються на два класи – неіоногенні та іоногенні. У свою чергу, іоногенні ПАР поділяються на аніонактивні, катіонактивні та амфотерні.

Основна перевага неіоногенних ПАР – це їхня властивість повністю розчинятися в хлор-кальцієвих пластових водах без утворення осаду, на відміну більшості аніон-і катіоноактивних ПАР. Також неіоногенні ПАР відрізняє порівняно невелика здатність адсорбуватися на поверхні теригенних і карбонатних порід, що дозволяє більше економічно витрачати їх під час обробки ПЗП у видобувних та нагнітальних свердловин. Ще однією важливою особливістю є їх високі деемульгуючі та обессолювальні здатності для багатьох типів нафти.

Неіонні ПАР випускаються вітчизняною промисловістю у вигляді групи хімічних сполук під загальною назвою ОП. З зарубіжних аналогів можна відзначити дисолван. Найбільш поширеним у СНД країнах є сульфонол –

аніонактивний ПАР. До числа катіонактивних ПАР належать карбозолін О, карбозолін С та ін.

За здатністю ПАР розчинятися у рідинах розрізняють такі види:

- водорозчинні типу сульфонол, ОП-7, ОП-10, та ін.;
- масляно-нафторозчинні типу ОП-1, ОП-2;
- масляно-нафторозчинні типу ОП-4, але диспергуються і у воді.

Нафторозчинні та водорозчинні ПАР інтенсифікують процес витіснення води нафтою. При використанні неіонних ПАР типу, КАУФЭ14, ОП-10 поверхневий натяг на межі розділу нафта-вода знижується більш ніж у 6, 7 та 7,5 разів при концентрації зазначених реагентів у воді в межах 0,5 %. Найбільш інтенсивне зниження залишкової води у ПЗП забезпечують ті водорозчинні ПАР, які не тільки сильно знижують поверхневий натяг, але й адсорбуються на поверхні породи-колектора, сприяють її гідрофобізації, змінюючи таким чином характер її змочуваності. При проникненні в ПЗП водорозчинні ПАР сприяють збільшенню відносних проникностей пористого середовища для нафти. Доцільно застосовувати ці ПАР як добавку до кислотного розчину, що забезпечує зниження швидкості реагування кислоти з породою пласта і металом НКТ, а також для інтенсивного вилучення продуктів реакції з ПЗП при освоєнні свердловин.

Нафторозчинні ПАР необхідно використовувати в технологічних процесах буріння свердловин і нафтовидобутку для зниження обводненості ПЗП, оскільки вони сприяють гідрофобізації поверхні породи.

При використанні водорозчинних іоногенних ПАР відбувається гідрофобізація поверхні пористого середовища за рахунок адсорбції ПАР і зменшення поверхневого натягу на межі розділу нафта - вода, що забезпечує інтенсивне витіснення води нафтою, приводячи до зниження обводненості ПЗП.

При впливі іоногенних ПАР зниження обводненості ПЗП і відновлення її природної нафтопроникності досягається переважно збільшенням краєвих кутів змочування крапель води на твердій поверхні. Це, своєю чергою, призводить до зменшення периметра поверхні контакту води з породою і до зменшення сили,

необхідної для відриву її від цієї поверхні. Зниження поверхневого натягу на межі розділу нафта - вода веде до збільшення дисперсності вільної води в об'ємі нафти, тобто до зменшення розміру крапель води.

Дія неіоногенних ПАР дещо відмінна від іоногенних. Головну роль у процесі витіснення води нафтою відіграє фізична адсорбція ПАР на поверхні твердих частинок породи, а також зниження поверхневого натягу на межі розділу нафта - вода. У разі використання цього класу ПАР спостерігається зменшення краєвого кута змочування краплі нафти на твердій поверхні, в той час як при застосуванні іоногенних у низці випадків спостерігається зворотнє. Неіоногенні ПАР зменшують можливість розриву плівки води, оскільки краєві кути змочування крапель води на твердій поверхні в середовищі нафти виявляються малими.

Високий ступінь витіснення води нафтою з ПЗП при застосуванні неіоногенних ПАР досягається головним чином за рахунок сильного диспергування води на твердій поверхні та води, не пов'язаної з нею, а також завдяки значному зниженню поверхневого натягу на кордоні розділу нафту - вода, ніж у разі дії іоногенних ПАР.

Аніонактивні речовини є гідрофобізатори для окислених мінералів (карбонати, сульфати, оксиди важких металів), а також для нерозчинних солей лужно-земельних металів кальцію , барію. Для пісковиків гідрофобізаторами є катіонактивні речовини. Неіоногенні ПАР доцільно застосовувати для гідрофілізації пористого середовища для гідрофобізації вони не придатні.

Поверхнево-активні речовини – це спирти, складні ефіри, жирні та нафтові кислоти, кисневі, сірчисті і азотні домішки нафти, смоли, асфальтени та ін..

Зі збільшенням полярності рідини зростає поверхневий натяг межі розділу двох фаз. Найбільш полярною є вода, яка не містить неполярної частини, потім йдуть органічні рідини, що включають полярні групи -OH, -COOH, $-NH^2$ і т.д., кислоти, аміни та інші. Найменш полярні вуглеводні насищенного (парафінового) ряду C_nH_{2n+2}, які є головними компонентами нафтових парафінових основ.

Гази, у порівнянні з рідинами, мають дуже низьку полярність. Серед твердих тіл найбільш полярними є кристали, які утворюють іонні решітки. Вони характеризуються високою твердістю та крихкістю, а також є гідрофільними, тобто вибірково краще змочуються водою (наприклад, кварц).

Найменшу полярність мають кристали, побудовані за типом молекулярних решіток, наприклад, парафіни.

Поверхнево-активні речовини у різних кількостях можуть міститися в нафті та пластових водах. У нафті вони представлені кисневмісними, сірковмісними та азотовмісними сполуками.

Характерною особливістю молекул поверхнево-активних речовин є їхня здатність поляризуватися на межі поділу двох фаз, сприяючи зниженню поверхневого натягу на цій межі та зміні її змочуваності.

Ефективність демульгуючої дії ПАР і їхня здатність відновлювати природну проникність водонафтонасиченого пористого середовища залежить як від активності ПАР, їхніх властивостей, так і від концентрації у розчині. При однаковій мірі зниження обводненості привибійної зони пласта (ПЗП) у процесі її обробки неіоногенними та іоногенними ПАР природна проникність колекторів відновлюється в різній мірі. Чим менші розміри крапель води та більші краєві кути змочування при впливі ПАР, тим вища нафтонасиченість породи.

Ефективність освоєння експлуатаційних свердловин при обробці ПАР визначається сумарним значенням фазових проникностей привибійної зони пласта для нафти та води. Сумарне значення фазових проникностей породи при використанні неіоногенних ПАР (зокрема, ОП-10) у більшості випадків вище, ніж при використанні іоногенних. Глибина проникнення в привибійну зону водних розчинів неіоногенних ПАР, які мають високу здатність до видалення нафти, більша, ніж у водних розчинів іоногенних ПАР, що мають низьку нафтовимивальну здатність. Перевагою іоногенних ПАР є те, що вони гідрофобізують поверхню породи-колектора.

Неіоногенні ПАР сприяють руйнуванню нафтової плівки на поверхні твердих частинок і контактуванню їх з водою. Використання неіоногенних ПАР доцільне за таких умов:

- коли порода-колектор містить велику кількість глинистого матеріалу;
- за низького вмісту залишкової зв'язаної води;
- під час обробки піщаних колекторів із високорозвиненою питомою поверхнею фільтрації, тобто таких, що характеризуються низькою проникністю і високою пористістю.

Застосування ПАР знижує гідратацію глин, причому іоногенні ПАР роблять це у більшій мірі. Поверхня твердих частинок, які контактують із водою, при використанні іоногенних ПАР менша, ніж при застосуванні неіоногенних.

У таблиці 3.3 наведено порівняльні дані щодо активності впливу ПАР на руйнування емульсії та відновлення природної нафтової проникності пористого середовища. Отримані результати досліджень дозволяють виділити активні ПАР (деемульгатор-1, ОП-4, ізоаміловий спирт та ДБ), які руйнують стійкі емульсії (вміст води в емульсії невеликий і становить 20-50%), а також менш активні ПАР, присутність яких запобігає утворенню емульсій типу вода в нафті за певного їх співвідношення, але які не руйнують уже утворену емульсію.

Таблиця 3.3. Характеристика ПАР за їхньою здатністю запобігати утворенню водонафтових емульсій

Тип поверхнево-активної речовини	Вміст води без утворення стійкої емульсії за наявності ПАР, %	У емульсії, що руйнується за додавання ПАР, %	Мінімальна концентрація ПАР без утворення емульсії або з її руйнуванням, %
Сульфонол	33	70	0,2
ОП-7	45	80	0,15
ДС (Na)	50	80	0,15
Сульфонатрієві солі (СНС)	80	80	0,5
НЧК (нейтральний чорний контакт)	61	80	0,5
ОП-1	20	не руйнує	0,15
ОП-2	20	не руйнує	0,15
ОП-4	20	50	0,15
Ізоаміловий спирт	50	50	0,2
Деемульгатор-1	50	20	0,2
ДБ (окиснений дибутилфенол)	50	40	0,5-0,7

При змішуванні з нафтою водні розчини ПАР-деемульгаторів, що проникають у ПЗП, утворюють менш стійкі емульсії, ніж у випадку їх утворення за наявності природних емульгаторів (асфальтенів, смол тощо, які знаходяться в нафті). Це пояснюється тим, що ПАР-деемульгатори, завдяки своїй високій поверхневій активності та низькій молекулярній масі, адсорбуються на крапельках води швидше та сильніше, ніж асфальтено-смолисті речовини, проте стабілізувати утворену емульсію вони будуть слабко. Розрушення емульсій за наявності ПАР починається за нижчого вмісту води, ніж за їх відсутності.

Активні ПАР (ОП-4, Д-1, ДБ) сприяють відновленню нафтонасичуваності пористого середовища при досить низьких концентраціях (0,15–0,5 %) (табл. 3.3). Характерною особливістю цих ПАР є те, що препарати групи ОП і ДБ є неіоногенними, і їх дія проявляється як у прісній, так і в мінералізованій воді.

Особливістю ПАР типу ОП-4 і Д-1 є їх маслонафторозчинність і легка диспергованість у воді. Позитивні результати були отримані при дослідженні впливу сульфонолу на відновлення природної проникності привибійної зони

пласта [12].

Обробка ПЗП нагнітальних свердловин 0,2-відсотковим водним розчином сульфонолу призводить до збільшення їх проникності, а обробка експлуатаційних свердловин сприяє значному підвищенню продуктивності.

Висока промивна здатність ПАР була відзначена в експериментальних дослідженнях на керновому матеріалі при вивченні ефективності їх застосування для очищення керну від глинистого розчину та нафтово-кислотної емульсії. У результаті досліджень встановлено, що промивна здатність дисолвану та ОП-10, порівняно з прісною водою, є щонайменше на 40% вищою. Максимальна ефективність їх промивної здатності щодо емульсії була досягнута при концентрації ПАР у межах 0,1–0,2% і склала: для ОП-10 – 30%, для СНС – 52%, для сульфонолу – 58%, для дисолвану – 68%.

Слід зазначити, що закачування сульфонолу, який є іоногенним аніоноактивним ПАР, у привибійну зону пласта супроводжується утворенням осадів при контакті з пластовими хлоркальцієвими водами. Цей недолік характерний для більшості аніоноактивних ПАР, які утворюють нерозчинні осади у вигляді кальцієвих і магнієвих солей.

Гарних результатів досягають при обробці ПЗП водним розчином ОП-10 (концентрація 0,3 %) і сульфонолу (концентрація 0,2 %), які сприяють відновленню природної нафтової проникності породи з 33,0 % до 80-81,0 %, тобто більш ніж у 2,4 рази [5]. Зокрема, закачування 3-відсоткового водного розчину сульфонолу в ПЗП нагнітальних свердловин різко підвищує їхню поглинальність у порівнянні з контрольними свердловинами. Для кращого підвищення водопроникності ПЗП нагнітальних свердловин успішно застосовується 0,25 %-й водний розчин ОП-10.

Оптимальні обсяги закачування водних розчинів ПАР у ПЗП складають 0,6 $м^3$ на 1 м товщини пласта. Для підвищення продуктивності видобувних свердловин, які знизили дебіт і частково обводнилися, успішно застосовується технологія закачування суміші гарячої нафти та СНС.

Нейоногенні ПАР типу ОП-10 завдяки своїм високим поверхнево-

активним властивостям, гарній розчинності у воді та найменшій пінотворній здатності порівняно з іншими нейоногенними ПАР доцільно використовувати для відновлення природної проникності пласта. Поверхневий натяг на межі розділу вода-нафта при застосуванні цих ПАР знижується при концентрації 0,5 % у дистильованій воді в 7,5 разів відповідно.

Основним фактором, що визначає активність і ефективність застосування ПАР, є ступінь зниження поверхневого натягу на межі розділу вода-нафта. Найактивніші водорозчинні ПАР – сульфонол і ОП-10, водні розчини яких у концентрації 0,1-0,5 % знижують поверхневий натяг у 5,0-8,0 разів.

Поверхнева активність нафторозчинного ОП-4 при концентрації до 0,25 % значно нижча за ОП-10, але при більш високій концентрації він перевищує активність усіх досліджених водорозчинних ПАР типу ОП. У разі відсутності в нафті ПАР та концентрації ОП-4 0,25 % поверхневий натяг на межі розділу нафта-вода знижується у 21 раз порівняно з початковим значенням і складає 1,4 мПа·м (дин/см).

Американські фахівці для підвищення продуктивності нафтових і проникності нагнітальних свердловин надають перевагу використанню неіоногенних поверхнево-активних речовин, оскільки вони мають досить високу активність, яка дозволяє знижувати поверхневий натяг на межі розділу нафта-вода до дуже низьких значень. Крім того, ці речовини легко і у достатній мірі розчиняються у воді, не втрачають своїх активних властивостей за наявності солей, не гідрофобізують гідрофільну породу та характеризуються мінімальною адсорбцією на поверхні порід.

Для підвищення продуктивності експлуатаційних свердловин використовують нафторозчинні ПАР у концентраціях 1,0 % (США) та 5–7 % (Румунія) у легкій очищеній нафті, газі, дизельному пальному або нафті, нагрітій до 90 °С. При цьому витрата розчину на 1 м ефективної товщини пласта становить не менше ніж 1 м³. Інколи у водний розчин ПАР додають соляну кислоту.

Продуктивність свердловин у результаті обробки ПАР зростає в

середньому на 5 м³/добу. Характерною особливістю, яка визначає вибір ПАР для обробки призабійної зони пласта, є їх адсорбційна здатність. Наприклад, препарати типу ДС і СНС майже не адсорбуються на кварцовому піску з їх водних розчинів. Адсорбція ОП-7, залежно від умов, досягає 0,2–1,0 мг/г. Активно адсорбуються з нафтових розчинів СНС – 13 мг/г, а також ОП-4 до 3 мг/г, у зв'язку з чим до застосування цих розчинів для відновлення проникності призабійної зони свердловин слід підходити з певною обережністю.

4. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ПАР ДЛЯ ОБРОБКИ ПРИЗАБІЙНОЇ ЗОНИ ПЛАСТА

4.1. Геолого-фізичні критерії вибору оптимального типу ПАР.

Геолого-фізичними умовами пласта, що визначають вибір типу ПАР, його концентрацію та ефективність під час обробки ПЗП , є літолого-фізична характеристика пласта, активність нафти (вміст асфальтно-смолистих речовин у нафті), пластова температура та характер і вид обводненості призабійної зони пласта. Відповідно до геолого-фізичних умов пласта всі об'єкти обробки можна поділити на такі види:

- низькотемпературні пласти (до 75-80°С) з активною нафтою;
- низькотемпературні пласти (до 75-80°С) з неактивною нафтою;
- високотемпературні пласти (понад 80°С) з активною нафтою;
- високотемпературні пласти (понад 80°С) з неактивною нафтою;
- високотемпературні пласти (понад 80°С) з неактивною нафтою.

Під час вибору ПАР для обробки пласта слід виходити з таких особливостей, як термостійкість, активність за ступенем відновлення природної нафтопроникності пласта в призабійній зоні, характеристика деемульгуючої здатності за ефективністю руйнування емульсій у ПЗП, розчинність у різних середовищах, і характеристика активності нафти (табл. 4.1).

Таблиця 4.1. Характеристика ПАР за їхньою активністю та впливом на відновлення природньої нафтопроникності породи

Тип ПАР	Концентрація ПАР, %	Поверхневий натяг σ, мН/м	К відновлення проникності β, %	Примітка
ОП-4 (Термостійке понад 80°С)	1,0	1,4	75-80	1. Нафтопроникність породи після обробки 1,0%-м водним розчином ОП-4 збільшується в 1,28-3,9 раза, а після обробки 1%-м розчином ОП-4 у керосині зростає в 1,25-1,38 раза. 2. Дуже висока демульгуюча здатність.
ОП-10	0,1-0,5	6,0-4,0	75-80	При обробці ПЗП коеф. β збільшується в 2,4 раза.
Дисолван	0,1-0,5	43,5-50,0	75-80	Зі збільшенням температури розчинність його зменшується.
Сульфонол	0,2-0,5	32,3-3,95	78,0	При збільшенні температури від 25 до 75°С коеф. β зменшується в 1,4 раза.

Нафторозчинні та водорозчинні ПАР можуть успішно застосовуватися для зниження обводненості ПЗП і відновлення природної проникності пласта.

Ефективне зниження обводненості ПЗП забезпечують ті водорозчинні ПАР, які не тільки знижують поверхневий натяг, але також хімічно адсорбуються на твердій поверхні, утворюючи нову, більш гідрофобну поверхню. З хорошою ефективністю водорозчинні ПАР застосовуються під час обробки ПЗП, представленої низькопроникними колекторами з високою величиною їх природної водонасиченості, а також під час обробки ПЗП, обводненої фільтратом бурового розчину або рідиною глушіння.

Застосування водорозчинних іоногенних ПАР сприяє зниженню гідратації твердої поверхні; зменшенню поверхневого натягу на межі розділу нафта-вода; прискоренню процесу розриву плівки води нафтою; утворенню крапельок води малих розмірів; збільшенню ВФП для нафти і води; інтенсивному вилученню продуктів реакції кислотного розчину з породою пласта під час освоєння свердловин; більш стійкій і тривалій гідрофобізації поверхні породи.

Характерною особливістю неіоногенних водорозчинних ПАР є їх здатність

глибоко проникати у водонасичену частину ПЗП завдяки кращим вимивним властивостям. Дегідратація поверхні пористого середовища при застосуванні неіоногенних ПАР менша, ніж при використанні іоногенних, однак завдяки більшій глибині проникнення в пласт вони можуть забезпечити кращі результати.

Нафторозчинні ПАР сприяють інтенсивному зниженню ВФП пористого середовища для води, зменшенню обводненості ПЗП та підвищенню продуктивності свердловин. Застосування нафторозчинних ПАР, які інтенсивно адсорбуються на поверхні породи-колектора та слабко на межі розділу нафта-вода, створює кращі умови для витіснення плівкової води нафтою. Їх використання доцільне для обробки пластів, що містять малоактивну нафту, характеризуються відносно високим вмістом глинистих частинок і значною обводненістю, а також для обробки свердловин, обводнення яких відбулося внаслідок прориву води через окремі проникні прошарки.

Малоефективною є обробка ПЗП нафторозчинними ПАР для карбонатних колекторів незалежно від активності нафти, а також для піщаних колекторів із низькою питомою поверхнею та низькою карбонатністю, які містять високоактивні нафти або нафти з великим вмістом асфальтено-смолистих речовин (АСР). У суміші з такою нафтою нафторозчинні ПАР значно знижують водопроникність пористого середовища через їх адсорбцію, що призводить до збільшення залишкової нафти у водонасиченій частині пласта, по якій вода надходить у свердловину.

Використання таких сумішей є доцільним у разі обводнення свердловин підошовною водою, незалежно від формування водяного конуса. Для зменшення припливу води їх закачують у водонасичену частину ПЗП.

Серед нафторозчинних ПАР можна виділити ОП-4, а також менш активні ОП-1, ОП-2 або інші типи нафторозчинних ПАР з аналогічними властивостями.

Концентровані водні розчини іоногенних ПАР у суміші з нафтою або слабкий розчин ПАР без нафти успішно використовуються для запобігання формуванню конуса в разі наявності підошовної води. У свердловинах із

високим рівнем обводнення іоногенні ПАР є найефективнішими для запобігання утворенню водяного конуса. Ці ПАР також ефективні у свердловинах із безводною нафтою, особливо якщо порода-колектор характеризується значною глинистістю.

При обробці ПЗП питомі витрати іоногенних ПАР, закачуваних у пласт, значно більші, ніж під час обробки свердловин неіоногенними ПАР.

Виходячи з характеру змочуваності породи, для гідрофобізації пісковиків доцільно застосовувати катіонактивні ПАР (катапін А і К, карбозолін-О, катамін-А тощо), а для гідрофобізації карбонатних колекторів (вапняки та доломіти) – аніонактивні (сульфонол тощо).

Десорбуючі властивості ПАР залежать від типу хімічних реагентів, які застосовуються для обробки бурових розчинів, і в цьому сенсі дія ПАР щодо відновлення природної проникності породи є досить вибірковою. При обробці полімером К-4 хороші показники його десорбції отримані після застосування 0,3 % водного розчину ОП-10. Нафтопроникність породи збільшується в 2,4 раза, а коефіцієнт відновлення нафтопроникності зростає до 80-81 % після обробки водним розчином ПАР типу ОП-10 (0,3 % концентрації) або сульфонолу (0,2 % концентрації). Також хороші результати були досягнуті при використанні СНС (сульфонатрієві солі) у суміші з гарячою нафтою для ПЗП експлуатаційних свердловин.

З огляду на певну вибірковість дії ПАР, необхідно оптимальний тип реагенту підбирати відповідно до рецептури бурового розчину, який використовувався для розкриття продуктивного пласта.

Враховуючи загальну характеристику ПАР та механізм відновлення нафтопроникності ПЗП під час її обробки, що проявляється у зниженні міцності зв'язків глинистих частинок між собою та з структурами емульсії внаслідок адсорбції ПАР, можна визначити оптимальні умови їх застосування відповідно до пластової температури. При обробці низькотемпературних t = 20–50°С нафтонасичених пластів застосовують ПАР таких типів (у порядку зменшення їх активності): ОП-4, ОП-10, сульфонол, СНС, дисолван, ОП-7. Вони забезпечують

відновлення природної нафтонасиченості породи в межах 75–80 % і 75–76 %, а також знижують поверхневий натяг на межі поділу нафта-вода у 8–20 разів і більше.

Обробку нафтонасичених пластів із пластовою температурою t = 75°С слід проводити з використанням таких ПАР (у порядку зменшення їх активності): ОП-4, ОП-10, сульфонол, СНС, дисолван, ОП-7. Таке застосування забезпечить збереження або відновлення природної нафтонасиченості пласта в межах 55–63 % і зниження поверхневого натягу на межі поділу нафта-вода у 8–20 разів.

При обробці високотемпературних нафтонасичених пластів понад 75°С ефективність дії багатьох ПАР різко знижується, і коефіцієнт відновлення нафтонасиченості при t = 125°С із застосуванням найбільш ефективних ПАР ОП-4, ОП-10 не перевищує 37 %, а з менш термостійкими типу сульфонолу, тощо не перевищує 29–31 % .

Виходячи з активності нафти та умов розвитку одного з головних ускладнень у ПЗП – утворення водонафтової емульсії типу вода в нафті, доцільно застосовувати такі типи ПАР, які забезпечують найбільшу ефективність обробки ПЗП, а саме:

- 1,0 % водний розчин ОП-4;
- 0,35–0,5 % водний розчин ОП-10, ОП-7;
- 0,5–1,0 % водний розчин сульфонолу;
- 1,0 % водний розчин СНС;
- 0,25–0,5 % водний розчин дисолвану.

Величина поверхневого натягу на межі поділу фаз нафта-вода знижується в 8–20 разів залежно від типу ПАР та його концентрації в розчині. Це призводить до зменшення капілярного тиску на межі поділу, дроблення та зменшення розмірів крапельок води, що створює сприятливі умови для витіснення води нафтою з ПЗП.

При виборі типу ПАР та його концентрації для обробки теригенних колекторів, які містять глинистий цемент, необхідно дотримуватись оптимальних меж. Для запобігання зниженню проникності пласта через

набухання його глинистої фази концентрація ПАР типу ОП-10 у водному розчині має становити 0,1–0,5 %. Оптимальна концентрація сульфонолу у воді – 0,5–1,0 %, що знижує коефіцієнт набухання глин у 1,22–1,71 раза порівняно з дистильованою водою.

Остаточний вибір ПАР для обробки ПЗП здійснюється на основі лабораторних досліджень з підбору оптимального типу речовини, що відповідає геолого-фізичним характеристикам пласта та рідині, яка його насичує, з урахуванням забезпечення мінімальної величини поверхневого натягу на межі поділу нафта-вода та фізико-хімічних властивостей нафти.

4.2. Геолого-фізичні критерії вибору оптимального режиму обробки.

Технологічно операція обробки ПЗП передбачає закачування в призабійну зону заданого об'єму водного розчину ПАР і час на його реагування (капілярне просочення). Ефективність обробки визначається глибиною капілярного просочення, що є по суті процесом реагування ПАР із породою пласта і рідинами, що насичують призабійну зону. В результаті відбувається руйнування водонафтової емульсії, зміна змочуваності поверхні породи, зниження поверхневого натягу на межі розділу нафта-вода, диспергування водної фази на дрібні краплі, співрозмірні з поперечними розмірами найтонших порових каналів.

Внаслідок молекулярно-поверхневих явищ, що виникають на межі розділу ПАР - порода, ПАР - пластові флюїди, змінюється величина і напрямок дії капілярних сил у пласті, відбувається насичення або капілярне просочування породи-колектора розчином поверхнево-активних речовин. Процес капілярного просочення розвивається в часі й супроводжується адсорбцією ПАР на поверхні породи-колектора, а також втратою концентрації ПАР у міру їх просування вглиб пласта. Глибина проникнення (капілярного просочення) визначається за формулою 4.1:

$$l^2 + \frac{2l_0\mu_1}{\mu - \mu_1} l - \frac{\sigma \cos\theta}{2(\mu - \mu 1)} rt = 0, \qquad (4,1)$$

де l - глибина капілярного просочення пласта на момент часу t;

l_0 - радіус зони, зайнятої обома рідинами;

μ1 - в'язкість пластової рідини;

μ - в'язкість водного розчину ПАР;

σ - поверхневий натяг на межі розділу фаз нафта - водний розчин ПАР;

θ - крайовий кут змочування;

r - середній радіус пор;

t - час, протягом якого рідина, що витісняє, проникне в пласт на глибину l.

у разі рівності величин в'язкості пластового флюїду і водного розчину ПАР ($\mu = \mu 1$) формула для визначення глибини капілярного просочення пласта набуває вигляду:

$$l = \frac{0{,}25\sigma \cos\theta rt}{l_0 \mu}, \qquad (4.2)$$

Глибина капілярного просочення обернено пропорційна в'язкості пластового флюїду і радіусу призабійної зони пласта, глибина зростає у міру збільшення проникності породи, тривалості реагування ПАР у пласті та його активності. Зокрема, глибина капілярного просочення пласта l при заданих значеннях радіуса призабійної зони пласта l_0=0,5 м і рівних величинах в'язкості пластового флюїду і водного розчину ПАР $\mu = \mu 1 = 1{,}0$ мПа сек, величині поверхневого натягу на межі розділу нафта - водний розчин ПАР σ=2,0 дин/см (МПа м), $\cos\theta = 1{,}0$, середньому радіусі порових каналів породи-колектора $r_{п.к.}$ = 10,0 мкм (к = 2,3 мкм^2 і m = 18,0 %) і тривалості реагування ПАР t = 14 годин складе величину l = 50,4 см. Швидкість капілярного проникності ПЗП у цих умовах дорівнюватиме V =3,6 см/год. (10 мкм/сек).

Із погіршенням фільтраційно-ємнісної характеристики призабійної зони пласта швидкість капілярного просочення знижується і за середньої величини радіусів порових каналів гп.к. = 2,5 мкм (к=0,110 мкм2і m=0,14) становить V = 2,5 мкм/сек., тобто у чотири рази менше, ніж у попередньому прикладі. Відповідно і глибина проникнення водного розчину ПАР углиб пласта за той самий час реагування знижується в 4 рази: l = 12,6 см.Якщо в'язкість водного розчину ПАР менша за в'язкість пластового флюїду, то глибина капілярного просочення пласта знижується, відповідно за $\mu 1$= 2,0; 10,0 і 50,0 МПа сек. (l0 = 0,5 м і t = 20 годин і гп.к. =10 мкм вона становитиме l = 10 см; l = 2,43 см і l = 0,36 см. При цьому зменшуються і швидкості капілярного просочення пласта водним розчином ПАР до величини V =1,4 мкм/сек.; V = 0,34 мкм/сек. і V = 0,05 мкм/сек.

Оптимальний час реагування ПАР у пласті визначається фільтраційно-ємнісною характеристикою пласта,радіусом призабійної зони, зайнятої обома рідинами l_0, і становить за l_0 = 0,5 м:- для низькопроникних колекторів ($г_{п.к.}$= 2,5 мкм) 55-60 годин за умови μ =μ1 = 1,0 МПа сек. (глибина капілярного просочення пласта водним розчином ПАР при цьому досягає l = 50-54 см);- для високопроникних колекторів ($г_{п.к.}$ = 10 мкм) 14-15 годин при μ = μ1 =1,0 МПа/сек. (глибина капілярного просочення пласта водним розчином ПАР при цьому l =50-51 см).

4.3. Технологія обробки призабійної зони пласта ПАР при освоєнні свердловин.

У процесі розкриття продуктивних пластів під час буріння свердловин у прививбійну зону проникає значна кількість фільтрату глинистого розчину, що призводить до збільшення водонасиченості породи-колектора в ПЗП та зменшення її фазової проникності для нафти. Також у пласт при цементуванні свердловин потрапляє значна кількість фільтрату цементного розчину. Через негативний вплив сукупності цих факторів різко знижується проникність ПЗП і коефіцієнт продуктивності свердловин.

Відновлення природної нафтонасиченості пласта за таких умов може бути досягнуто методом обробки ПАР, що включає наступні операції:

- спуск колони НКТ до вибою свердловини;
- промивка свердловини на форсованих режимах;
- закачування водного або нафтового розчину ПАР через НКТ до вибою свердловини при відкритому затрубному просторі;
- закриття затрубного простору;
- закачування заданої кількості водного розчину ПАР у пласт під тиском на усті свердловини, що не перевищує тиску опресування експлуатаційної колони;
- закриття свердловини для завершення процесу капілярного просочування пласта розчином ПАР.

Час витримки розчину ПАР у пласті залежить від типу ПАР, літолого-фізичних та адсорбційних властивостей породи, типу колектора та варіюється в межах від 15–24 годин до 2–3 діб. Після завершення процесу обробки ПЗП виконується виклик притоку з пласта, освоєння свердловини та введення її в експлуатацію.

Об'єм закачуваного розчину ПАР у пласт визначається в межах 0,5–3 м³ на 1 м товщини пласта. З урахуванням адсорбції ПАР породою пласта, рекомендується першу порцію розчину, приблизно 50 % від усього

запланованого об'єму, закачувати з підвищеною концентрацією (1–5 %), а завершувати слабкоконцентрованим (0,25–0,5 %) розчином того ж ПАР.

При закачуванні водних розчинів ПАР можливе утворення емульсій типу нафта у воді або вода у нафті. Тому для обробки ПЗП свердловин в окремих випадках доцільно використовувати підкислений водний розчин (на основі соляної, оцтової, плавикової кислоти або інших кислотних розчинів і їхніх сумішей) ПАР, який запобігає утворенню емульсій у пласті, сприяє руйнуванню сольватних оболонок глобул емульсії та їх коалесценції.

Максимальна ефективність обробки ПЗП поверхнево-активними речовинами досягається під час обробки об'єктів із низькою природною нафтонасиченістю пласта, що змінюється в межах $k=(1,0–100)\cdot10^{-3}$мкм^2 = (1,0–100) мд.

Для обробки ПЗП рекомендується використовувати такі види ПАР:

- водний розчин сульфонолу (0,1 % концентрації);
- водний розчин ОП-10 (0,1 % концентрації);
- водний розчин ДС (0,35 % концентрації).

Тривалість взаємодії ПАР у ПЗП становить 12–16 годин. Висока ефективність застосування сульфонолу як ПАР досягнута під час обробки ПЗП у нагнітальній свердловині №17 Бориславського родовища.Прийомистість її після закачування в ПЗП 3м³ сульфонолу перевищила прийомистість контрольних свердловин у 1,8–3,1 рази. Характерно, що колекторські властивості ПЗП цієї дослідної свердловини були нижчими, ніж у контрольних свердловин. Аналогічна ситуація спостерігалася під час обробки ПЗП нагнітальної свердловині №103 на Долинському родовищі в Україні. Продуктивний пласт представлений пісковиком із низькими колекторськими властивостями (проникність $k < 0,08$ мкм²), ефективна товщина пласта $h = 3,8$ м. Після закачування в ПЗП 30 м³ 3%-го водного розчину сульфонолу прийомистість свердловини зросла до 200 м³/добу, тоді як до обробки вона дорівнювала 25 м³/добу. Слід також відзначити високу ефективність застосування сульфонолу, як добавки до кислотних розчинів для обробки ПЗП, а також як реагента для

виклику припливу з пласта методом аерації або нагнітання повітряних пакетів під час введення свердловин в експлуатацію на багатьох родовищах на Луганщині.

Наразі розроблено багато нових поверхнево-активних речовин, що відрізняються за своїми властивостями, активністю та ефективністю впливу на ступінь відновлення нафтопроникності призабійної обводненої зони пласта. Цілком очевидно, що максимальний ефект від застосування ПАР можливий у разі оптимізації їх вибору відповідно до літолого-фізичної, термобаричною характеристикою пласта і фізико-хімічними властивостями флюїдів, що насичують пласт. Вибір оптимального типу ПАР або їхньої композиції, концентрації їх у розчині, об'єму закачуваних ПАР у пласт можливий, тільки на основі проведення лабораторних досліджень на керновому матеріалі з моделюванням процесів, що відбуваються в ПЗП під час проведення робіт з обробки поверхнево-активними речовинами.

ВИСНОВКИ

1. Величина відновлення природної проникності пласта в призабійній зоні визначається ступенем відповідності способу інтенсифікації припливів нафти і газу з пласта і його літолого-фізичної характеристики.

2. Найбільша ефективність досягається під час обробки пластів із низькими фільтраційно-ємнісними характеристиками (проникністю к = 0,001- 0,1 мкм^2).

3. Вибір оптимального типу ПАР, що забезпечує високий ступінь відновлення природної нафтопроникності пласта, має відповідати геолого-фізичній і термобаричній характеристиці пласта та фізико-хімічним властивостям пластових флюїдів.

4. Найбільш ефективними типами ПАР для обробки ПЗП видобувних і нагнітальних свердловин є сульфонол, ОП-10, їх додавання в прісну воду у межах 0,2-0,3 % забезпечує відновлення нафтопроникності породи-колектора в межах β = 80,0 - 81,0 %.

5. Відзначено високу ефективність застосування ПАР, зокрема сульфонолу, як добавки до кислотних розчинів при проведенні кислотної обробки карбонатних і теригенних колекторів.

6. При використанні водорозчинних іоногенних ПАР спостерігається хімічна адсорбція їх на поверхні твердих частинок карбонатів, глин та ін., їх гідрофобізація, а також зниження поверхневого натягу на межі розділу фаз нафта-вода, що сприяє збільшенню дисперсності вільних крапель води в об'ємі нафти і прискоренню процесу витіснення води нафтою з ПЗП.

7. У разі застосування поверхнево-активних речовин, зокрема ОП-7, ОП10 і сульфонолу, відбувається інтенсивне очищення ПЗП від води та кольматанта (глини), у результаті продуктивність видобувних свердловин, що розкрили

теригенні колектори порового типу, зростає в середньому в 1,45 раза, а під час розкриття й освоєння порово-тріщинних колекторів у 5,5 раза і більше.

8. Вибір оптимальної технології впливу на призабійну зону пласта з метою підвищення продуктивності свердловин має відповідати літолого-фізичній і термобаричній характеристиці пласта та фізико-хімічним властивостям пластових флюїдів і бути спрямованим на ліквідацію великомасштабних видів ускладнень, що зумовлюють зниження продуктивності свердловини.

9. Досягнення високої ефективності робіт із підвищення продуктивності свердловин можливе на основі комплексного дослідження кернового матеріалу конкретного об'єкта з моделюванням при цьому процесів, що відбуваються в ПЗП під час розкриття пласта й інтенсифікації припливів нафти і газу, вибору на основі виконаних досліджень оптимальної технології впливу на призабійну зону пласта, що забезпечує максимальний ступінь відновлення проникності породи-колектора за мінімуму витрат на реалізацію процесу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. М.І. Рудий, М.В. Заяць. Пошук ефективних повехнево-активних речовин для дії на нафту Бугріватівського родовища // Науковий вісник ІФНТУНіГ, (3), (12), с. 75-81 (2005).

2. Використання поверхнево-активних речовин на родовищах ВАТ «Укрнафта» [за загал. ред. Михайлюка В.Д., Рудого М.І.]. – Галич: Галицька друкарня Плюс, 2009. – 400 с.

3. Михайлюк В.Д. Міжфазний натяг як функція поверхневої активності поверхневоактивних речовин / В.Д. Михайлюк, М.І. Рудий, С.М. Рудий // Нафтова і газова промисловість. – 2010. – № 5. – с. 26-28.

4. Кондрат О.Р. Експериментальні дослідження витіснення сконденсованих вуглеводнів з газоконденсатних родовищ розчинами ПАР / О.Р. Кондрат // Нафтова і газова промисловість. – 2000. – №1. – с.34-38.

5. Ліскевич Є.І. Адсорбція поверхневоактивних речовин як чинник ефективності їх застосування в процесах нафтовидобутку / Є.І. Ліскевич, М.І. Рудий, В.Д. Михайлюк // Нафтова і газова промисловість. – 2008. – № 1. – с. 42-44.

6. Рудий М.І. Технології дії на привибійну зону пласта видобувних свердловин із використанням поверхнево-активних речовин / М.І. Рудий, С.М. Рудий // Нафтова і газова промисловість. – 2009. – № 1. – С. 45-48.

7. Мороз Л.Б. Аналіз методів підвищення нафтовилучення на родовищах Прикарпаття / Л.Б. Мороз, В.Д. Михайлюк // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. – 2008. – №2. – с.51- 55.

8. Рудий М.І. Нові технології кислотної дії на привибійну зону пласта / М.І. Рудий. – Галич: Галицька друкарня Плюс, 2010. – 285 с.

9. Максимик В. Я. Вдосконалення процесу зневоднення та знесолення нафтових емульсій неіоногенним деемульгатором.: автореф. дис. … канд. техн.наук: спец. 05.17.07 [Текст] / В. Я. Максимик; Нац. ун-т "Львівська політехніка". – Львів, 2002. – 20 с.

10. Ромашко І. С. Зневоднення нафтових емульсій поліестерами на основі поліетиленгліколів: автореф. … дис. канд. техн. наук: спец.05.17.07 [Текст] / І. С. Ромашко; Нац. ун-т "Львівська політехніка". – Львів, 2002. – 20 с.

11. Topilnytskyy, P. Corrosion Protection of Oil Production and Refinery Equipment [Текст] / Petro Topilnytskyy// Chemistry & Chemical Technology.–Vol.1.- 2007.– №1.– P. 45-54.

12. Romanchuk, V. Investigation of reagents with different chemical compositions for protection of oil primary refining equipment [Текст] / Viktoria Romanchuk, PetroTopilnytskyy // Chemistry & Chemical Technology.- Vol. 4.- No 3.- 2010.- P.231-236.

13. Мончак Л. С. Основи прикладної геохімії нафти і газу : підручн. / Л. С. Мончак, О. М. Трубенко. – Івано-Франківськ : Факел, 2007. – 247 с.

14. Залізний А. М. Високомолекулярні речовини нафти / А. М. Залізний, С. Т. Залізна. – Львів, 1977. – 55 с.

15. Багрій І. Д. Геолого-структурно-термо-атмогеохімічні технології прогнозування, пошуків і розвідки родовищ вуглеводнів / І. Д. Багрій. – К., 2016. – 309 с.

16. Михайлов В. А. Горючі корисні копалини України : підручник / В. А. Михайлов, М. В. Курило, В. Г. Омельченко та ін. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2009. – 376 с.

17. Gluyas, J. & Swarbrick, R. Petroleum Geoscience. Oxford, Blackwell. 2004. 376 p. ISBN-10 : 9780632037674.

18. Dembicki, H. Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production. Elsevier. 2016. 342p. ISBN-10 : 0128033509.

19. Tissot, B. P. & By Welte, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG. 2013. 702 p. ISBN10 3642878156.

20. Колодій В.В. Нафтогазова гідрогеологія / В.В. Колодій, Б.Й. Маєвський – Івано-Франківськ: Факел, 2009. – 141 с.

21. Історія та перспективи нафтогазовидобування / Білецький В.С., Гайко Г.І., Орловський В.М. – Львів: Видавництво «Новий Світ - 2000», 2019. – 302 с.

22. Нафтогазова механіка / О.В. Потетенко, Н.Г. Шевченко, К.А. Миронов та ін. – Харків: НТУ ХПІ, 2013. – 160 с.

23. Основи нафтогазової інженерії / Білецький В. С., Орловський В. М., Вітрик В. Г.; НТУ «ХПІ», ХНУМГ ім. О. М. Бекетова. – Полтава: ТОВ "АСМІ", 2018. – 415 с.

24. Суярко В.Г. Загальна та нафтогазова геологія / В.Г. Суярко, О.О. Сердюкова, В.В. Сухов. – Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2013. – 212 с.

25. Юрків М.І. Фізико-хімічні основи нафтовилучення.- Львів, 2008. – 374 с.

26. Гетьманчук Ю.П. Хімія та технологія полімерів / Ю.П. Гетьманчук, М.М. Братичак – Львів, 2006. – 496 с.

27. Захарченко М.І. Хімія полімерів: навч. Посібник / М.І. Захарченко, В.В. Середенко, І.М. Тараненко. – Х.: Нац. аерокосм. ун-т «Харк. авіац. інститут», 2008. – 47 с.

28. Одержання нафтополімерних смол ініційованою кополімеризацією фракції С9 піролізу вуглеводнів у присутності ди-третбутилдиперпіромеллітату / В.І. Скібіцький, М.М. Братичак, О.Б. Гринишин, В.А. Дончак // Вісник Національного університету „Львівська політехніка‖. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. – № 248. – с. 179 – 182.

29. Дорошенко, В. М., Дорошенко, С. В. (2015). Розвиток методів обмеження пластових вод у свердловину в умовах пізньої стадії розробки родовищ. Нафтогазова галузь України, 5,с. 34–37.

30. Guntis Moritis. California steam EOR produces less; other EOR continues//Oil and Gas Journal. –2002. – April 15. – P.43-47.

31. Шпак О. Г. Нафта і нафтопродукти / О. Г. Шпак. – К. : Ясон-К, 2000. – 370 с.

32. Бойченко С.В. Раціональне використання вуглеводневих палив. – К.: НАУ, 2001. – 216 с.

33. Бєлянський В. П. Коригування «природних втрат» нафти і нафтопродуктів – шлях до високоефективного та раціонального їх використання / В. П. Бєлянський, С. В. Бойченко // Нафта і газова промисловість. – 1997. – № 3. – с. 47–48.

34. Шпак О.Г. Нафта та нафтопродукти.- Львів: "Львівська політехніка", 2000. – 180 с.

35. Полянський С. К. Експлуатаційні матеріали / С. К. Полянський, В. М. Коваленко. – К.: Либідь, 2003. – 445 с.

36. Світлий Ю. Г., Білецький В. С.. Гідравлічний транспорт (монографія). — Донецьк: Східний видавничий дім, Донецьке відділення НТШ, «Редакція гірничої енциклопедії», 2009. — 436 с.

37. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. — Д. : Донбас, 2004. — Т. 1 : А — К. — 640 с.

38. Глосарій термінів з хімії / уклад. Й. Опейда, О. Швайка ; Ін-т фізикоорганічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. — Дон. : Вебер, 2008. — 738 с.

39. Степанов М.Б., Ледовських В.М. Напрями підвищення виходу світлих нафтопродуктів під час первинної переробки нафти // матеріали І-ї Міжнар. наук.-техн. конф. «Проблеми хіммотології», К., 15-19 трав. 2006 р. – К.: Кн. вид-во НАУ, 2006. – 35–37 с

40. Пат. № 3246. Спосіб підготовки нафти / Степанов М.Б., Ледовських В.М., Василькевич О.І., Ющенко О.В., Ломовцев В.В., Криштопа О.В. Бюл. № 10. 15.10.2004.

41. Правила охорони праці у хімічних лабораторіях – К.: Основа, 2013. – 22 с.

42. Кустовська А. Д. Альтернативні палива : підручник / А. Д. Кустовська, С. В. Іванов, Є. О. Бережний ; Національний авіаційний університет. – Київ : НАУ-друк, 2014. – 624 с.

43. Бойченко С. В. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів : навч. посіб. / С. В. Бойченко, Л. М. Черняк, В. Ф. Новикова ; Національний авіаційний університет. – Київ : НАУ-друк, 2012. – 316 с

44. Білецький В. С. Основи нафтогазової інженерії : підручник / В. С. Білецький, В. Д. Орловський, В. Г. Вітрик ; Нац. техн. університет «Харків. політех. ін-т». – Полтава : Видавництво ТОВ «АСМІ», 2018. – 415 с.

45. Топільницький П. І. Дослідження не йоногенних деемульгаторів різної будови на штучних нафтових емульсіях : навч. посіб. / П. І. Топільницький, Ю. В. Голич, В. В. Романчук ; Національний університет «Львів. політехніка». – Львів : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2017. – 148 с.

46. Братичак М. М. Хімія нафти та газу : навч. посіб. / М. М. Братичак, В. М. Гунько ; Національний університет «Львів. політехніка» – Львів : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2017. – 448 с.

47. Кондрат О.Р. Підвищення ефективності дорозробки виснажених газоконденсатних родовищ // Геотехнічна механіка, 2015. №122. – с. 150-163.

48. Методологія наукових досліджень: навчальний посібник / О.М. Карпаш, П.М. Райтер, М. О. Карпаш – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2014. – 168 с.

49. Єгер Д.О. Підвищення ефективності направлених методів інтенсифікації видобутку нафти і газу. – Л.: Ліга-Прес, 2003. – 160 с.

50. Бойчук Т.Р., Бурачок О.В., Заболотний Р.В. Перспективи розширення ресурсної бази Дніпровсько-Донецької западини за рахунок покладів турнею // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. №4 (25), 2007. – С. 111-115.

51. Довідник з нафтогазової справи / За заг. ред. докторів технічних наук В.С.Бойка, Р.М.Кондрата, Р.С.Яремійчука. – К.: Львів, 1996. – 620с.

52. Дорошенко В.М., Єгер Д.О., Зарубін Ю.О., Кондрат Р.М. Напрямки вирішення проблем розробки виснажених родовищ нафти і газу // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2007. – №4. с. 108-110.

53. Lloyd D. Cason Jr. Waterflooding Increases Gas Recovery. SPE 12041. Journal of Petroleum Technology, October 1989.

54. Кривуля С.В. Проблеми та перспективи дорозробки Шебелинського ГКР / С.В. Кривуля, Є.С. Бікман, Ю.Л. Фесенко, А.П. Вахрів, В.В. Соболь, О.М. Щирба // Нафтогазова енергетика 2017: тези доп.; міжнар. наук.-техн. конф., м. Ів.-Франківськ, 15-19 трав. – Івано-Франківськ: Голінеї О. М., 2017. – с. 85-87.