



УДК 532.135;532.5

ГЕНЕРАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ В ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ МИКРОМОДЕЛИ И ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹

Ахметов А. Т.^{*,**}, Собанова О. Б.^{***}, Саметов С. П.^{*,**}

^{*}Институт механики УНЦ РАН, Уфа,

^{**}Центр «Микро- и наномасштабная динамика дисперсных систем»,
БашГУ, Уфа,

^{***}ОАО «НИИнефтепромхим», Казань

Аннотация. В условиях, когда доля трудноизвлекаемых запасов нефти неуклонно растет, в осуществлении поддержания уровня добычи нефти определяющая роль принадлежит применению методов увеличения нефтеотдачи и интенсификации разработки нефтяных месторождений. Одним из применяемых методов увеличения нефтеизвлечения путем изоляции водопритоков является закачка композиции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на углеводородной основе - реагента СНПХ-9633. Действие реагента основано на образовании в промытых зонах пласта высоковязких гелеобразных эмульсий обратного типа вследствие дробления капель водной фазы. Таким образом генерируемая в поровом пространстве пласта эмульсия в/м блокирует водонасыщенные пропластки, что приводит к снижению обводненности добываемой продукции скважин на 10–30% в зависимости от условий применения. Метод селективен, технологичен и прост в реализации. Реагент СНПХ-9633 обладает низкой вязкостью и не меняет своих свойств при хранении в широком диапазоне температур в течение длительного времени. В этой работе с использованием методов визуализации изучаются особенности генерации эмульсий

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Министерства образования и науки РФ (11.G34.31.0040), Программы фундаментальных исследований ОЭММПУ «Механика неоднородных жидкостей в полях внешних сил», Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-4381.2010.1 «Динамические процессы в многофазных системах»

при движении воды и реагента в пористой структуре, проявление эффекта динамического запираания и реологические свойства эмульсий в широком диапазоне концентраций водной фазы.

1. Генерация эмульсий в порах микромодели и динамическое запираание

В плоской модели пористой структуры экспериментально проведена визуализация фильтрации оторочек реагента СНПХ-9633. Модель изготовлена путем избирательного химического травления приповерхностного слоя оптического стекла. Для изготовления системы каналов на поверхность стекла наносится фоторезист, который засвечивался ультрафиолетом через фотошаблон. Фотошаблон представлял собой контрастное изображение аншлифа нефтеносной породы. Засвеченные участки фоторезиста растворяются, и далее плавиковой кислотой вытравливаются каналы в стекле. Модели, полученные таким образом, в мировой практике принято называть микромоделями [1]. Используемая в данной работе микромодель отличается от общепринятых своей разборностью. Это достигается за счет высокого качества плоскостности поверхности пластин, сажаемых на оптический контакт [2]. Рабочий участок в микромодели представляет собой площадку размером 4×2 см, а глубина каналов 15 мкм (рис. 1).

Микромодель устанавливается горизонтально на столике микроскопа, проводятся визуальное изучение и регистрация картины течения с помощью цифровой видеокамеры. Течение организуется под действием постоянного перепада давления, расход жидкости, протекающей через микромодель, регистрируется по показаниям электронных весов. При изучении течений инвертированной эмульсии через микромодель при постоянном перепада давления был обнаружен эффект динамического запираания [3] суть которого в том, что течение эмульсий в микроканалах со временем останавливается, несмотря на постоянно действующий перепад давления.

Было установлено, что при течении композиции ПАВ СНПХ-

9633 в микромодели совместно с минерализованной водой происходит образование обратных эмульсий [4]. Течение образовавшейся эмульсии в микромодели в свою очередь приходит к эффекту динамического запираания, который проявлялся с обратными водоуглеводородными эмульсиями. Структура потока эмульсии обратного типа, которая образуется при взаимодействии и перемешивания минерализованной воды с реагентом при течении в микромодели, приведена на рис. 2. В присутствии реагента происходит дробление водной фазы при прохождении пор микромодели. Молекулы поверхностно-активных веществ реагента обволакивают капли минерализованной воды, снижают поверхностное натяжение, что приводит к облегчению процесса дробления и к значительному уменьшению размеров образующихся микрокапель.

Течение происходило в микромодели, пористость которой $\approx 70\%$, при перепадах давления от 50 до 300 кПа. Освещение коническое боковое на темном фоне, поэтому темные участки на фотографиях соответствуют водной фазе, светлая часть — образовавшаяся, рассеивающая свет эмульсия. Кадры 1–3 соответствуют начальному промежутку времени, когда происходит нагнетания минерализованной воды в микромодель (рис. 3), предварительно насыщенную реагентом. Перемешивание минерализованной воды с реагентом и протекание через поровую структуру приводит к генерации эмульсии непосредственно в поровом пространстве микромодели. Направление течения показано в приведенных кадрах справа налево, микромодель заполнена образовавшейся эмульсией примерно наполовину. Кадр 3 снят при большем увеличении. Кадр 4 соответствует картине течения, наблюдаемой после прохождения около 60 поровых объемов минерализованной воды, в приведённый момент происходит остановка течения, поток замирает [3]. При повышении давления с 100 до 200 кПа движение флюидов возобновилось, однако в дальнейшем течение жидкости вновь прекратилось. Аналогичное поведение системы наблюдалось при повышении давления с 200 до 300 кПа (кадр 5).

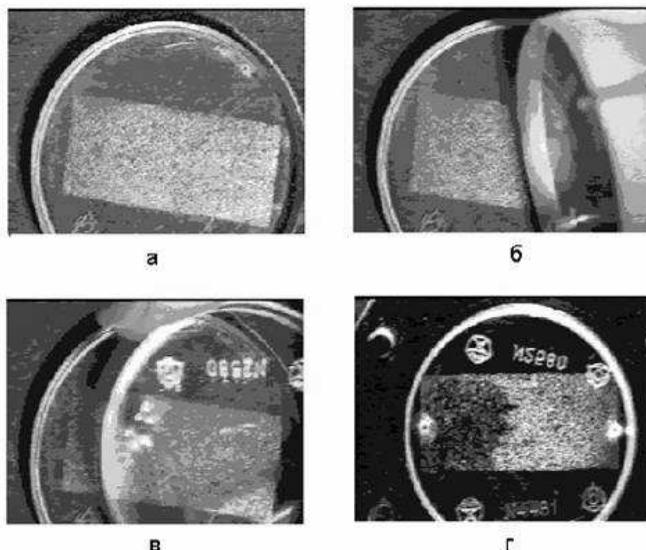


Рис. 1. Плоская модель пористой структуры. Буквами обозначена последовательность действий при сборке плоской модели пористой структуры — микромодели

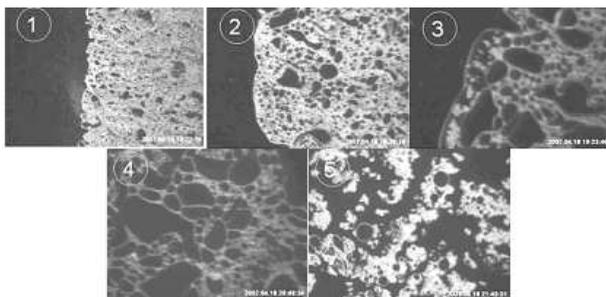


Рис. 2. Фотографии структуры потока в микромодели при вытеснении реагента СНПХ-9633 минерализованной водой. Ширина 1-го кадра — 3,87 мм, последующих — 2,08 мм, направление течения — справа налево

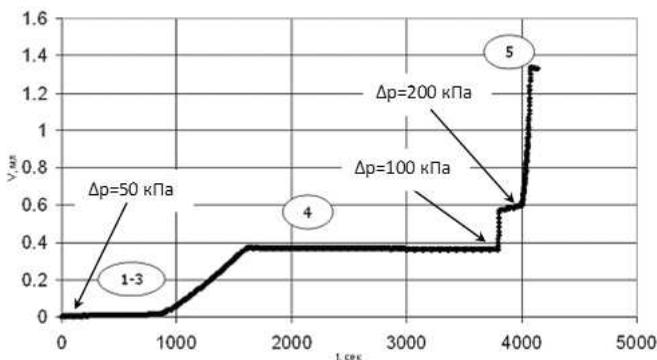


Рис. 3. Зависимость объема жидкости от времени при вытеснении реагента СНПХ-9633 пластовой водой в микромодели при различных перепадах давления

У образующейся в поровом пространстве микромодели эмульсии по мере возрастания концентрации водной фазы будут изменяться и реологические свойства, определяющие гидродинамику течения в пористой структуре.

2. Структура эмульсий и её реологические свойства при различных концентрациях водной фазы

Для реологических измерений использовался ротационный вискозиметр с системой конус–плоскость, в которой кинематически обеспечивается одинаковая скорость деформации сдвига во всем измеряемом объеме среды. Реологические параметры эмульсий, полученных на основе реагента СНПХ-9633, изучены при различных содержаниях водной фазы 50–95%.

Способ получения эмульсий достаточно прост: в стеклянную пробирку наливается 10 мл раствора, который состоит из реагента и минерализованной воды в нужных пропорциях, далее пробирка встряхивается до образования в ней устойчивой эмульсии. Время встряхивания пробирки для получения эмульсии зависела от концентрации водной фазы. Так для концентраций 50% и 67%

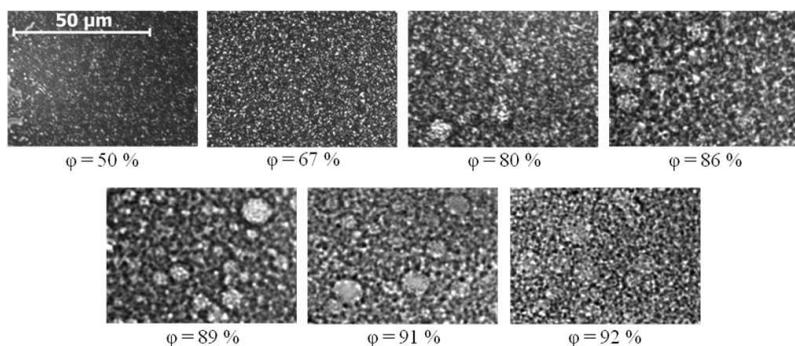


Рис. 4. Микрофотографии образцов эмульсий при различных концентрациях водной фазы в диапазоне 50–92%

достаточно пары минут встряхиваний, для концентраций 80%, 86% эмульсия образуется после 5 минут непрерывного встряхивания, для концентраций 89–95% необходимо до 15 минут. Можно отметить, что только при концентрациях минерализованной воды 50% и 67% через пару часов сверху выделяется тонкий слой углеводорода. Для определения структурного состава эмульсии была получена серия изображений при помощи высокоразрешающего инвертированного оптического микроскопа. Фотографии эмульсий при различной концентрации водной фазы приведены на рис. 4.

Для получения качественных снимков с большим увеличением использовались короткофокусные объективы, их использование возможно при малом расстоянии между эмульсией и объективом. Это реализовывалось применением покровных стекол. Приготавливались стеклянные ячейки с зазором ≈ 50 мкм между покровными стеклами. При наблюдении под микроскопом структуры капель эмульсии на стеклянной пластине с открытой поверхностью картина динамично видоизменяется за счет испарения, поэтому использовалась закрытая стеклянная ячейка.

Распределение количества капель по размерам приведены на рис. 5–6. Наличие больших капель воды в эмульсиях concentra-

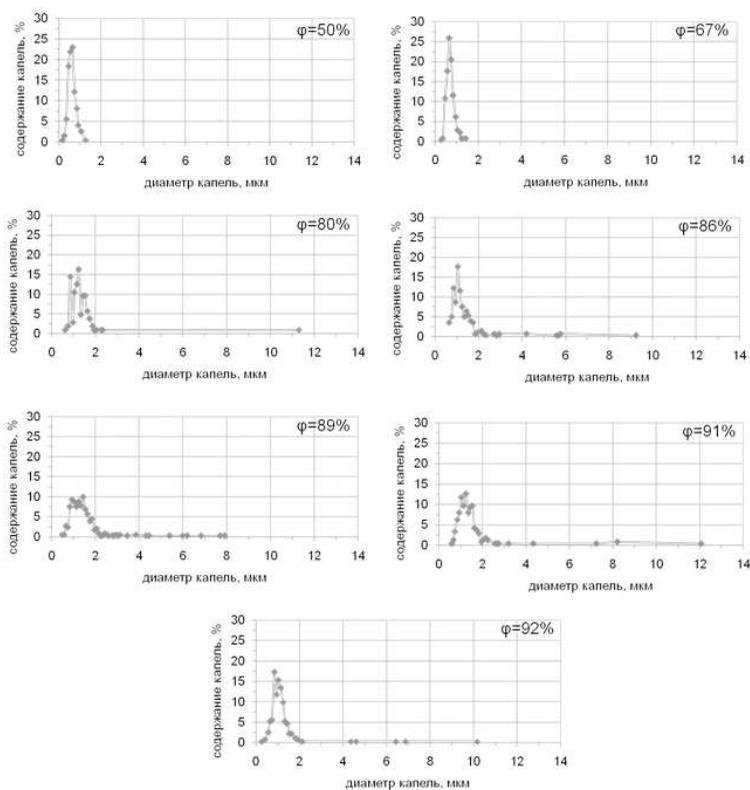


Рис. 5. Распределение капель эмульсий по размерам при концентрациях водной фазы 50–92%

цией 80–92%, видимо, связано с высокой вязкостью. При получении эмульсий путём встряхивания, повышение вязкости эмульсии с увеличением доли водной фазы приводит к затормаживанию движения.

Скорости в смеси, встряхиваемой в пробирке по мере взбалтывания, падают из-за образования высоковязкой эмульсии. Капли воды, в объеме получаемой эмульсии, не могут раздробиться на более мелкие, как это происходит в случае концентраций 50% и 67%. Следует отметить, что эмульсия с концентрацией

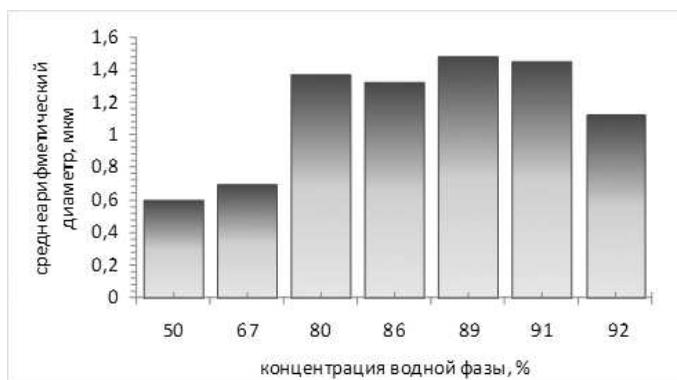


Рис. 6. Распределение среднеарифметического диаметра капель воды в зависимости от концентрации водной фазы 50–92%

95% обладает очень высокой вязкостью, и поместить ее в тонкую стеклянную ячейку не удалось. Об ухудшении условий дробления также свидетельствуют кривые распределения по размерам, приведённые на рис. 5, максимум смещается с 0,7 мкм на 1,5 мкм, появляются крупные капли (5–10 мкм).

Измерение реологических параметров эмульсий различной концентрации водной фазы на основе СНПХ-9633 проведено на ротационном вискозиметре с системой двойной конус Нааке MARS III. При всех концентрациях с высокой степенью достоверности зависимость касательного напряжения от скорости деформации сдвига аппроксимируется степенной функцией $y = kx^n$, где k — индекс консистентности; n — показатель ньютоновского поведения (рис. 7). Отклонение от свойств ньютоновской жидкости определяется отличием показателя степени от единицы. Как видим, нелинейные свойства с повышением дисперсной фазы увеличиваются, показатель степени падает, угол наклона прямой в логарифмическом масштабе всё больше отклоняется от прямой с показателем 1, который соответствует ньютоновской жидкости. Коэффициент консистентности возрастает более чем в 50 раз.

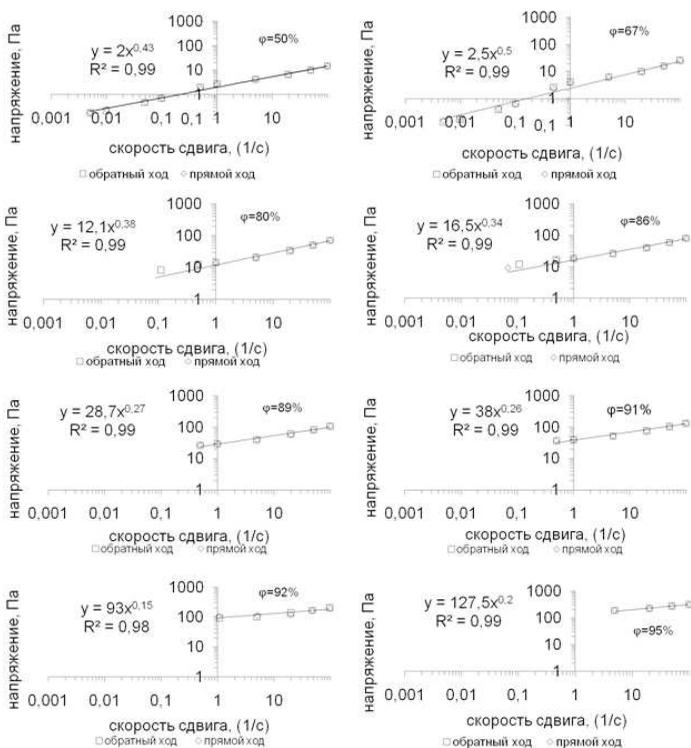


Рис. 7. Реологические кривые зависимостей напряжения сдвига от скорости деформации сдвига при различных концентрациях водной фазы

Для наглядности экспериментальные точки, отображающие зависимость эффективной вязкости от скорости деформации сдвига для эмульсий с концентрациями в диапазоне 50–95%, приведены на рис. 8 в двойном логарифмическом масштабе. Результаты исследования реологических параметров эмульсий на основе реагента СНПХ-9633 показали, что эффективная вязкость эмульсий возрастает с увеличением концентрации водной фазы (рис. 8) во всём изученном диапазоне 50–95%.

Зависимости эффективной вязкости от концентрации водной

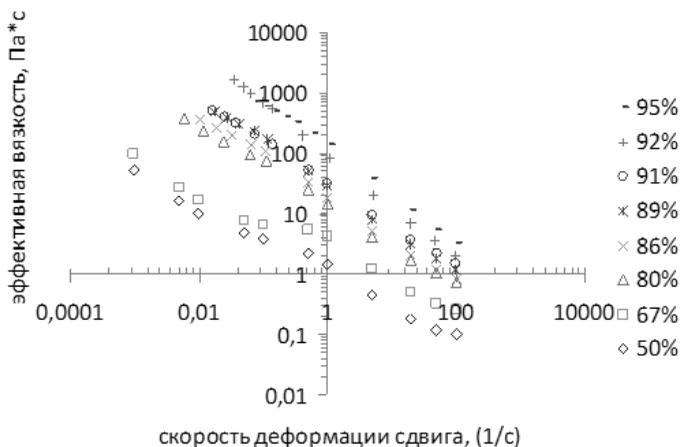


Рис. 8. Зависимость эффективной вязкости от скорости деформации сдвига эмульсий на основе СНПХ-9633 в диапазоне концентрации водной фазы 50–95%

фазы C при скоростях деформации сдвига 5 с^{-1} и 100 с^{-1} приведены на рис. 9. Они хорошо аппроксимируются экспоненциальной кривой $\mu = Ke^{bC}$, при увеличении концентрации с 50 до 95% вязкость возрастает в 44 и 21 раз при скоростях деформации сдвига 5 с^{-1} и 100 с^{-1} соответственно. Заметим, что вязкости при первоначальной концентрации 50% достаточно высокие 860 и 150 мПа·с.

Для коэффициентов степенной зависимости напряжения сдвига от $\dot{\gamma}$ приведено графическое изображение в зависимости от концентрации дисперсной фазы (рис. 10). Как указывалось выше, показатель степени падает, а коэффициент consistency растет по экспоненте, по всей видимости, этим определяется степенной рост вязкости. Экспоненциальная зависимость вязкости от концентрации во многом определяется коэффициентом consistency.

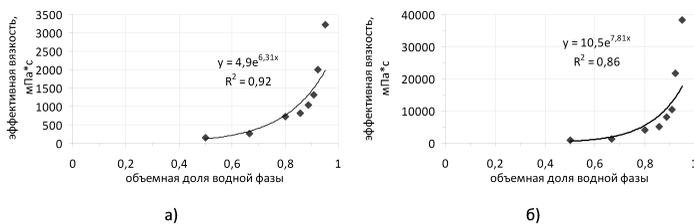


Рис. 9. Зависимость эффективной вязкости эмульсий от концентрации водной фазы при скоростях деформации сдвига: а) 100 с^{-1} , б) 5 с^{-1}

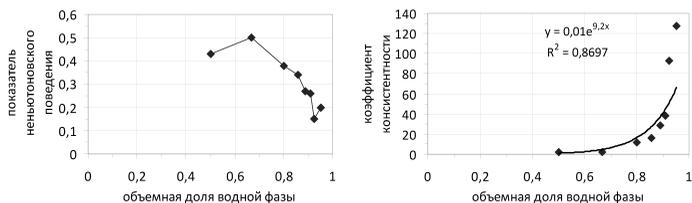


Рис. 10. Зависимости коэффициентов степенной функции, аппроксимирующей деформацию сдвига от концентрации

3. Обсуждение результатов

Исследования реологических свойств обратных водонефтяных эмульсий без искусственного эмульгатора в диапазоне концентраций 10–75% приведены в работах [5], [6], в которых полученные кривые зависимости эффективной вязкости от концентрации показывают рост вязкости до некоторого максимума в области 70% концентрации. Измерения проводились в диапазоне скоростей деформации сдвига $100\text{--}1620 \text{ с}^{-1}$, значения максимума более ярко проявляются с увеличением скорости деформации сдвига. Авторы работы [7] предполагают, что при увеличении концентрации водной фазы больше 70%, полученное уменьшение вязкости обусловлено динамической неустойчивостью эмульсий при больших концентрациях, что приводит к выделению вод-

ной фазы в процессе измерения, что ярко видно в приведенной визуализации с системой конус–пластина. В нашем случае, при использовании эмульгатора эмульсия динамически стабильна и подобного излома не обнаруживается.

Зависимости эффективной вязкости обратных эмульсий, стабилизированных полутораалеатом сорбитана, от концентрации водной фазы, приведённые в работе [8], также могут быть описаны степенной функцией. Следует отметить, что из результатов, приведённых графически при четырёх различных средних диаметрах капель, видно увеличение вязкости при уменьшении диаметра в диапазоне концентраций 20–75%.

Подобная зависимость эффективной вязкости от концентрации дисперсной фазы для эмульсии прямого типа (масло с традиционным названием EDM fluid в деионизованной воде с эмульгатором Triton X-100) в диапазоне концентрации дисперсной фазы 15–75% приведена в работе [9], где измерения проводились также при четырех различных диаметрах капель (4,6–21,4 мкм) в диапазоне концентраций 15–75%. Автор установил, что влияние размера капель дисперсной фазы становится значительным только при концентрациях водной фазы больше 60%. В отличие от выше приведенной работы с увеличением концентрации различие возрастает на несколько порядков при уменьшении размеров капель в 4 раза. Следует отметить, что приведенные результаты для эффективной вязкости измерялись при очень малом и постоянном значении деформации сдвига 0,1137 Па. В нашем случае, с ростом концентрации увеличивается и средний диаметр капель, из приведённых выше работ следует, что при неизменном среднем размере капель рост вязкости шёл бы значительно быстрее.

В работе [10] разработана физически обоснованная модель, в рамках которой поведение пен и эмульсий определяется хорошо изученным взаимодействием капиллярных эффектов и вязкого трения в пленках. Данное понимание обеспечивает возможность для детального теоретического моделирования и экспериментальных исследований таких систем на микроструктурном уровне, т.е. на уровне отдельных капель и пленок. В определён-

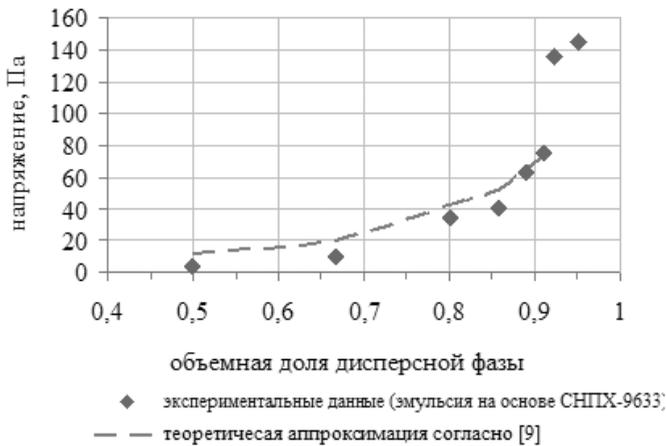


Рис. 11. Сравнение экспериментальных данных и теоретической аппроксимации, проведенной по работе [9]

ном приближении ими было получено следующее выражение:

$$\tilde{\tau} = 0,806 \cdot Ca^{0,465} \cdot \frac{\varphi^{5/6}}{(1 - \varphi)^{0,5}}, \quad (1)$$

связывающее безразмерное значение напряжения сдвига $\tilde{\tau}$ с капиллярным числом Ca и концентрацией дисперсной фазы φ , где $Ca = \frac{\dot{\gamma} \cdot \mu}{\sigma/R_0}$ — капиллярное число; R_0 — радиус пузырька; σ — коэффициент поверхностного натяжения. Нужно отметить, что в приведенном выражении учитывается изменение радиуса капелек. Используя полученные в настоящей работе значения для вычисления Ca мы построили зависимость безразмерного напряжения от концентрации водной фазы, пропорционально увеличив полученную зависимость, теоретическую кривую можно сопоставить с экспериментальными данными (рис. 11).

До концентрации 91% теоретическая кривая удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами. В при-

веденной формуле (1) присутствующая в $Ca \dot{\gamma}$ во всем диапазоне концентраций при одной степени связана с τ , в то время как в экспериментальных измерениях показатель степени (n) с увеличением концентрации падает (рис. 10(а)). Совокупность остальных значений при $\dot{\gamma}$ как бы соответствуют коэффициенту консистенности, который по результатам измерений растет по экспоненте, что, конечно, сильно отличается от соотношения (1). Этими факторами обусловлено некоторое различие между предложенным выражением [9] и экспериментальными результатами. При более высоких концентрациях мы не смогли удовлетворительно измерить диаметры капель эмульсий, поэтому построение теоретической кривой обрывается на концентрации 91%.

Приведем оценку изменения расхода при генерации эмульсии в микромодели. Расход воды при перепаде давления 200 кПа составляет 0,4 мкл/с, таким образом, за 10 секунд в микромодели пройдет 4 мкл, что соответствует 4 мг. Исходя из наших реологических измерений отношение вязкости эмульсии к вязкости воды при скорости деформации 100 с^{-1} для концентрации 50% равно 150. Можно положить, что расход эмульсии соответственно в 150 раз меньше расхода воды, т.е. за 10 секунд объем протекшей эмульсии в микромодели составляет 0,027 мкл–0,027 мг. А чувствительность весов составляет 0,1 мг, таким образом «остановка» течения по данным прибора уже при концентрации 50% может быть обусловлена вязкостью генерируемой эмульсии. Есть небольшое противоречие, связанное с резким увеличением расхода при удвоении давления, поэтому эффект динамического запираания также может иметь место, а концентрация генерируемой эмульсии в микромодели, по всей видимости, меньше 50%.

Заключение

В результате визуализации течения оторочек реагента в микромодели установлено, что вследствие взаимодействия минерализованной воды и реагента СНПХ-9633, при прохождении суженной структуры микроканалов происходит дробление капель воды. Процесс дробления значительно облегчается, за счет низкого

межфазного натяжения из-за наличия ПАВ, входящих в состав реагента.

Построены зависимости эффективной вязкости эмульсии от концентрации водной фазы, которые описываются экспоненциальной зависимостью $\mu = Ke^{bC}$. Анализ работ, проведенных с эмульсиями, имеющими один и тот же размер капель при разных концентрациях, позволяет сделать вывод, что для таких эмульсий показатель степени будет больше.

Генерация эмульсии в пористой структуре может приводить к ее запираанию как за счет увеличения вязкости на несколько порядков, так и проявления эффекта динамического запираания.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института физики молекул и кристаллов УНЦ РАН Лебедеву Ю. А. и Хазимуллину М. В. за методическую помощь при проведении микросъемок дисперсий с использованием оборудования РЦКП Агидель (УНЦ РАН).

Список литературы

- [1] Davis T. A., Jones S. C. Displacement mechanisms of micellar solutions // *Jorn. Pet. Tech.* 1968. № 2. P. 1413–1428.
- [2] Нигматулин Р.И., Ахметов А.Т., Федоров К.М. О механизме вытеснения нефти из пористой среды мицеллярными растворами // *Доклады АН СССР.* 1987. Т. 293. С. 558–562.
- [3] Akhmetov A., Telin A., Glukhov V., Mavletov M. Flow of Emulsion through Slot and Pore Structures. *Advances in Incremental Petroleum Production. Progress in Mining and Oilfield Chemistry. Vol. 5, 2003.* P. 287-295.
- [4] Ахметов А. Т., Мавлетов М. В., Тихонов И. Н., Собанова О. Б. Картина генерации «запирающих» эмульсий на основе реагента СНПХ-9633 в пористых структурах. *Материалы Международной научно-практической конференции «Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов».* 2007. С. 80-84.

-
- [5] Муравленко С. В., Артемьев В. Н., Хисамутдинов Н. И., Ибрагимов Г. З., Телин А. Г. Разработка нефтяных месторождений, т. III Сбор и подготовка промысловой продукции. 1994, 150 с.
- [6] Ахметов А., Телин А., Корнилов А. Дисперсионные и реологические характеристики обратных водонефтяных эмульсий на основе нефтей Приобского и Мамонтовского месторождения. Научно-технический вестник ЮКОС. № 9, 2004. С. 43-50.
- [7] Телин А., Ахметов А., Калимуллина Г. Тестирование обратных водонефтяных эмульсий с анолитом и сеноманской водой в качестве блокирующих жидкостей для глушения скважин. Научно-технический вестник ЮКОС. № 10, 2004. С. 50-56.
- [8] Sherman P. Emulsion Science. Academic Press. 1968. 449 p.
- [9] Pal R. Effects of Droplet Size and Droplet Size Distribution on the Rheology of Oil-in-Water Emulsions. The Proceedings from the 7th UNITAR Conference on Heavy Crude and Tar Sands, № 1998.053.
- [10] Denkov N. D., Tcholakova S., Golemanov K., Ananthapadmanabhan K. P., Lips A. Viscous Friction on Foams and Concentrated Emulsions under Steady Shear. Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 138301.