

На правах рукописи

ПАТРАКОВА ЕКАТЕРИНА ПЕТРОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ПРЕПЯТСТВУЮЩИЕ
ПЕРИОДИЧЕСКОМУ РАССЛОЕНИЮ РАСТВОРОВ В
КАНАЛАХ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Тюмень - 2004

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Пахаруков Юрий Вавилович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Шантарин Владислав Дмитриевич

кандидат физико-математических наук
Перекупка Александр Григорьевич

Ведущая организация: Тюменский государственный университет

Защита состоится 29 декабря 2004 в 17:00 на заседании
диссертационного совета Д. 212.273.06 в ГОУ ВПО «Тюменский
государственный нефтегазовый университет» по адресу:
625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38. ТюмГНГУ, ауд.219

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТюмГНГУ.

Автореферат разослан « 26 » ноября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор

И. Г. Жихарева

Общая характеристика работы.

Актуальность работы. В современной нефтяной промышленности на стадии вторичной добычи нефти важнейшей проблемой является заводнение, которое в совокупности с другими физико-химическими методами воздействия на призабойную зону скважин, призвано эффективно увеличивать нефтеотдачу. Тем не менее в ряде случаев после применения подобных методов дебиты скважин не только не увеличиваются, но и, наоборот, уменьшаются на фоне возрастающей обводненности скважин.

Одной из причин такого явления может быть нарушение устойчивости фронта вытеснения. Известно, что устойчивость во многом определяется низким поверхностным натяжением вследствие микрогетерофазности состояний на границе раздела. Однако, микрогетерофазность проявляется на фоне многокомпонентности, что делает систему чувствительной к любому внешнему воздействию, что в конечном итоге порождает множество технических проблем.

Неустойчивость фронта наблюдается при вытеснении цементным раствором бурового раствора из пространства между обсадной колонной и стволом скважины. Оставленный глинистый раствор при низких температурах расслаивается с периодическим выделением воды, которая при замерзании формирует нагрузки, угрожающие целостности колонн. Аналогичные периодические отложения, состоящие из частиц выбуренной породы, могут образовываться при вынужденной остановке циркуляции промывочной жидкости. Неясна также причина образования ледяных пробок при заполнении ствола скважин маслом для их консервации. Механизмы такого рода расслоения до сих пор остаются невыясненным. Из экспериментальных результатов можно выделить следующие закономерности:

- эффект периодического расслоения наблюдается в системах различной

природы, но находящихся первоначально в однородном микрогетерофазном состоянии;

- эффект чувствителен к изменению состава смеси;
- эффект проявляется в условиях резкого понижения температуры.

Следовательно, механизм расслоения необходимо исследовать совместно с механизмом формирования микрогетерофазного состояния, который имеет как физическую, так и химическую составляющие.

Таким образом, выявление механизма периодического расслоения в условиях резкого понижения температуры или остановки скважин является актуальной задачей. Особенно это важно для сильно обводненных скважин.

Целью данной работы является: выявление механизмов формирования микрогетерофазного состояния на границе раздела масло-вода в условиях низкой концентрации природных ПАВ и разработка технических рекомендаций, препятствующих периодическому расслоению микрогетерофазного состояния при консервации скважин.

Для достижения поставленной цели в данной диссертации решались следующие **задачи**:

- из анализа имеющегося литературного материала, выявлялись характерные физические свойства и структурные особенности микрогетерофазных систем;
- на основе анализа физических свойств микрогетерофазных состояний была сформулирована гипотеза о механизме формирования таких состояний на границе раздела двух слаборастворимых жидкостей;
- для подтверждения выдвинутой гипотезы была выбрана экспериментальная методика и проведены эксперименты по исследованию релаксации возбуждения на границе раздела слаборастворимых жидкостей;
- проведено компьютерное моделирование процесса расслоения бинарного раствора, результаты которого сравнивались с экспериментальными исследованиями;

- на основе механизма формирования микрогетерофазного состояния разработаны технические решения, препятствующие периодическому расслоению раствора.

Научная новизна полученных результатов:

- выдвинута гипотеза механизма формирования микрогетерофазного состояния на границе раздела двух слаборастворимых жидкостей;

- экспериментально установлены условия, при которых возможно формирование переходной области сложной структуры на границе раздела двух жидкостей разной вязкости;

- из результатов численного моделирования процесса расслоения неравновесной системы выявлена особая роль спектра времен релаксации возбуждения в механизме формирования микрогетерофазного состояния;

- предложены композиции водного раствора ацеталей, обеспечивающие взаимодействие на границе раздела вода-нефть, которые препятствуют периодическому расслоению.

Практическая ценность диссертационной работы обусловлена разработкой технического решения, препятствующего процессу периодического расслоения смесей в вертикальных каналах, а также образованию ледяных пробок при заполнении ствола скважин соляровым маслом при консервации. Результаты исследования могут быть использованы при разработке мероприятий, направленных на снижение аварийности в работе обводненных скважин в районе залегания мерзлых пород.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались:

На Международной конференции «Байкальские чтения- II по моделированию процессов в синергетических системах» Улан-Удэ.-2002;

На Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы развития топливно-энергетического комплекса Западной Сибири» Тюмень. - 2001.

По результатам работы опубликовано восемь печатных работ.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 141 странице, включая 33 рисунка, 2 таблицы и библиографию из 79 наименований.

Основное содержание работы

В первой главе дается обзор экспериментальных работ, в которых рассматриваются различные свойства вытесняющих жидкостей. В качестве объекта анализа использовались хорошо изученные системы - эмульсии, микроэмульсии и пены. Выделение общих свойств и их связь со структурой микрогетерофазных систем является необходимым этапом для выявления механизма формирования микрогетерофазного состояния. Большой интерес вызывает обнаруженный в эмульсиях и микроэмульсиях перколяционный переход. При этом перколяционные кластеры образуются из находящихся близко друг к другу водяных и масляных капель, увеличение и разрушение которых приводит к проявлению динамических свойств системы. В результате жидкие смеси на размерах меньше длины корреляции могут быть рассмотрены, как плотно упакованные системы элементарных неоднородностей- фракталов. Такое неоднородное строение жидких смесей может наблюдаться только на достаточно коротких временных интервалах, определяемых диффузионным характером изменения размеров капель. Следовательно, рассматриваемые смеси жидкостей имеют сложную, изменяющуюся во времени геометрическую структуру.

Исследование релаксации ультразвука в эмульсиях и микроэмульсиях обнаружило особое поведение в поглощении, аналогичное для систем, находящихся вблизи критического состояния. В ряде работ содержится предположение, что между полидисперсностью размеров капель, их взаимодействием и критическим характером эмульсий существует некоторая корреляция. Однако, критическое поведение в эмульсиях сильно отличается от критического поведения смесей простых жидкостей. Дело в том, что силы взаимодействия, ведущие к разделению фаз в эмульсиях и микроэмульсиях, не

являются ван-дер-ваальсовскими из-за появления в системе длин корреляции, значительно превышающих размеры капель. Последнее свидетельствует о существовании надмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, жидкие смеси, используемые в качестве вытесняющего агента нефти обладают следующими общими свойствами:

- имеют сложную геометрическую структуру, изменяющуюся во времени. В ряде случаев такую структуру удастся характеризовать, как динамический фрактал;
- системы обладают внутренними степенями свободы и спектром времен релаксации;
- смеси могут переходить в псевдокритическое состояние при изменении температуры или концентрации. В этом случае увеличивается радиус корреляции и уменьшается поверхностное натяжение.

Во второй главе рассматриваются особенности метастабильных состояний в жидких системах. В частности, микрогетерофазные системы могут быть приближены к области абсолютной неустойчивости (псевдокритическая область), в окрестностях которой значительно увеличивается длина корреляции и возрастают среднеквадратичные флуктуации плотности (состава микроэмульсии). Подобное поведение демонстрируют метастабильные системы, которые тем или иным образом оказываются приближенными к спиноподобной области. Если понять, как далеко простирается эта аналогия, то можно воспользоваться накопленными знаниями о динамике систем вблизи спинодали, чтобы понять эволюцию микрогетерофазного состояния. Это позволит установить условия, при которых осуществляется переход сильно флуктуирующей системы от области абсолютной неустойчивости в метастабильную область и далее, к устойчивому микрогетерофазному состоянию.

В работе показано, что образование флуктуационных кластеров в метастабильной области, проявляющееся, как рост новой фазы вблизи спинодали, представляет собой процесс возникновения структур фракталь-

ной природы. В процессе релаксации молекулы, на которые передается возбуждение, распределены в пространстве неравномерно. Пусть $f(R)$ – вероятность найти ближайшую молекулу на расстоянии R , тогда для скорости релаксации $W(R)=\text{const } R^{-S}$ можно найти распределение релаксационного процесса $\Phi(t)$, с фрактальной размерностью

$$\Phi(t)=b \int e^{-bR} \exp(-tR^{-S}) dR \approx b \exp(-ct)^{1/(1+S)}.$$

Следовательно, наличие спектра времен релаксаций приводит к формированию иерархической структуры и в конечном итоге к появлению фракталов.

На основании проведенных исследований была сформулирована гипотеза: формирование устойчивости микрогетерофазного состояния на границе раздела слаборастворимых жидкостей можно достичь, если систему тем или иным путем перевести в область псевдокритичности (под спинодаль) и обеспечить при этом спектр времен релаксаций возбуждений.

В третьей главе содержится экспериментальное исследование механизмов формирования микрогетерофазного состояния.

Наблюдение за процессом формирования должно сопровождаться выделением временного интервала, превышающего время формирования зародыша новой фазы и время фазового разделения. Важно, чтобы в этот интервал попадал монотонный характер поведения спинодального распада. Следовательно, вхождение в область неустойчивости должно быть быстрым, но неглубоким по степени пересыщения. Но малость степени пересыщения ограничивается уровнем среднеквадратичных флуктуаций. Кроме того, в процессе наблюдения не должен развиваться конвективный поток. В работе приведены конкретные оценки условий отсутствия конвекции, а также сформулированы требования, которым должны удовлетворять параметры системы для регистрирования изменений в структуре жидкости. Согласно динамической перколяционной модели капельки образуют непрерывный кластер. Если считать, что максимальное смещение $\delta=(D\tau)^{1/2}$, приводящее к

отрыву капли от кластера, вызывается диффузией, а характерное время (τ), в течение которого можно снизить температуру $\tau = \alpha^2 \Delta t / \chi_t T$, то можно оценить размер кюветы $\alpha < \delta (\chi_t T / D \Delta T)^{1/2}$ (χ_t – температуропроводность).

В начальных условиях рассматривается уже расслоенная система с резкой границей раздела двух жидкостей. Следовательно, для успешного проведения эксперимента систему необходимо первоначально перевести в закритическую область (в этом случае метод температурного охлаждения становится непригодным) и по выбранной методике экспериментально проследить кинетический процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное, или в иное – метастабильное состояние. В качестве объекта исследования были выбраны две системы: 1-масло-вода; 2-метанол-гептан. Выбор второй системы был обусловлен результатами измерения удельной теплоемкости методом адиабатической калориметрии (рис. 1). Измерения проводились из расслоенного состояния в сторону гомогенного. Исследованная система перемешивалась электромеханической мешалкой с разной частотой. Авторы обнаружили аномалии теплоемкости на границе спинодали и бинодали. Это означает, что в эксперименте расслоенная система путем перемешивания переводилась в лабильную область.

Исследуемый раствор помещался в специально разработанную кювету, в которой подвергался перемешиванию электромеханической мешалкой согласно разработанной методике.

Частота и интенсивность перемешивания были достаточными для перевода системы в лабильную область. Сама кювета располагалась на двухкоординатном столике. Температура смеси была постоянной.

В случае справедливости гипотезы в процессе релаксации на границе раздела должен сформироваться переходный слой со своими границами, отделяющими поверхности друг от друга. В этом случае удобным способом регистрации динамических процессов обнаружения факта формирования границ будет метод квазиупругого рассеяния света поверхностью. При этом лазерный луч отражается и рассеивается поверхностью.

Наблюдение за отраженным лучом не только дает возможность зафиксировать появление границ (в области границы пик должен раздвоиться), но и судить об изменении поверхностного натяжения, связанного с интенсивностью рассеяния.

Сканирование отраженного сигнала с использованием фотоумножителя проводилось перпендикулярно поверхности по схеме «фотометрирование сбоку». Погрешность в поддержании скорости сканирования была меньше 2,5 %, а в определении интенсивности сигнала за время экспонирования не превышала 12%.

Исследуемые жидкости в одинаковых объемах заливались в кювету с кварцевым окном. Скан исходного состояния представлен на рис.2 (кривая 1). На экспериментальной кривой ясно различимы три области: I – рассеяние воды, затем пик рассеяния (B) границей вода-масло, рассеяние масло (II) и пик (A) – граница масло-воздух. Область III определяет рассеяние воздуха. Сразу же после перемешивания с частотой 3 Гц в течение 3 минут наблюдался резкий рост уровня рассеяния. В процессе релаксации вместе с общим спадом сигнала наблюдалось расщепление пиков. Отметим, что сканирование проводилось на разных длинах волн и регистрируемая структура скана не изменялась, что исключало дифракционное происхождение наблюдаемой картины. Кривая (2) на рис. 1 показывает скан рассеяния после стабилизации процесса релаксации. Переходная фаза – пики (C-B¹), слой микроэмульсии пики (B¹-B) и переходная фаза – пики (B-C¹). Наличие провала между пиками B и B¹ указывает на образование слоя C в переходной области с однородными оптическими свойствами (т. е. показатель преломления является постоянной величиной). Рост сигнала рассеяния свидетельствует о существенном спаде величины поверхностного натяжения границы раздела. Таким образом, на кривой (2) зафиксирована стабилизация микрогетерофазного состояния.

Аналогичным образом исследовалась система из чистых нерастворимых жидкостей метанол-гептан, не содержащих молекул поверхностно-активных

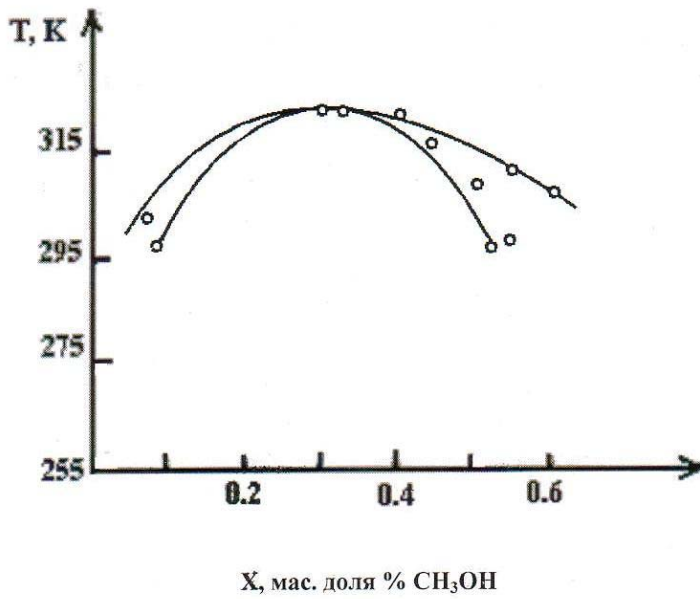


Рис. 1. Диаграмма температурной зависимости от массовой доли метанола бинарной смеси с верхней критической точкой.

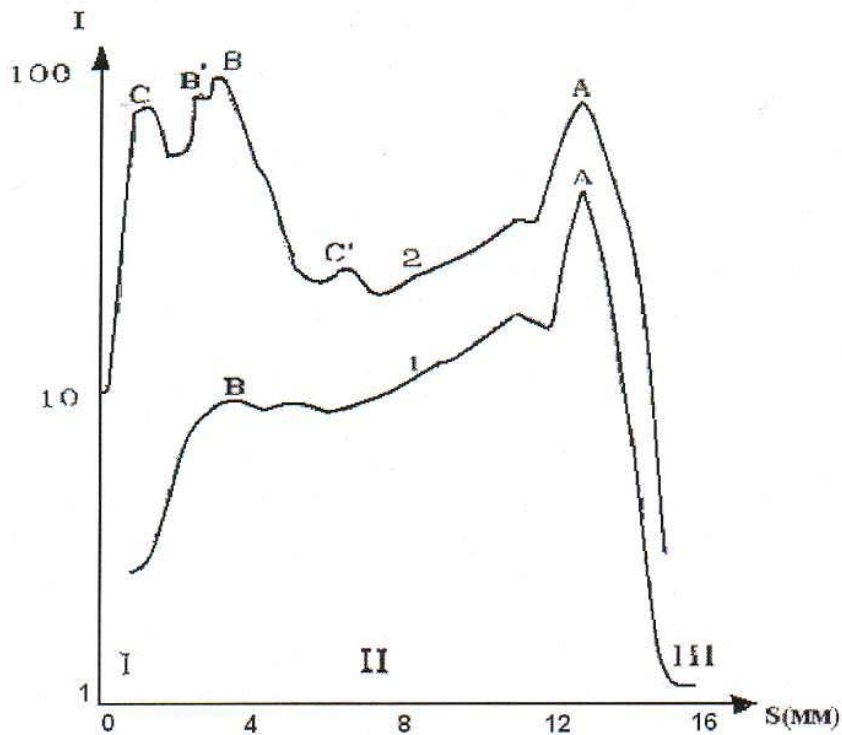


Рис. 2. Интенсивность (I) сигнала рассеяния системы вода/масло от расстояния: 1 – исходный сигнал (до возмущения), 2 – сигнал после возмущения через 337 часов.

веществ (ПАВ). Скан для этих жидкостей представлен на рис. 3. Область I – рассеяние метанола и область II – рассеяние гептана. Кривая (2) на рис. 2 получена на 80-й минуте после остановки перемешивания. Из рисунка видно, что экспериментально зафиксировано появление нового микрогетерофазного состояния на границе раздела, о чем свидетельствует расщепление пиков. Величина новых максимумов колеблется во времени (рис. 4), это указывает на неожиданный эффект - в системе наблюдаются колебания. Микрогетерофазное состояние то увеличивается, то уменьшается. Подобному колебанию подвергается и параметр порядка микрогетерофазного состояния.

Таким образом, можно констатировать, что в эксперименте появившиеся переходные области обладают высокой устойчивостью. В этой связи возникает вопрос: «Какой механизм обеспечивает устойчивость системы на границе раздела после смешивания?»

Предположим, что в системе в результате перемешивания создались условия, когда концентрационные неоднородности не затухают. Разобьем систему на малые ячейки объемом $V_a = N_a d^3$, N_a – число молекул в ячейке, где a – номер в ячейке, относительная концентрация в ячейке $C_a = 1/V_a \int c(r) dV$. Будем считать, что перемешивание вызывает перестановку таких ячеек: разбивая все пространство на более крупные блоки с концентрацией C_B . Для возникшей конфигурации можно рассчитать энергию Гельмгольца $F(c)$:

$$F(c) = E(c) + kt/(\Delta c)^2 (c - c_0)^2 + kT \ln(W(c))$$

Первоначально, на стадии формирования крупноячеистой структуры роль третьего слагаемого в выражении для $F(c)$ уступает второму. С увеличением неоднородности (c) увеличивается термодинамический потенциал и система становится неустойчивой. С началом формирования ячеистой структуры ($W(c) < 1$) начинает увеличиваться отрицательное третье слагаемое, которое при достаточном вкладе может создать условия для возникновения устойчивого метастабильного состояния (рис. 5). В работе найдено значение энтропии системы до перемешивания (S_0) и после (S^1).

Показано, что $(S^1 - S_0) > 0$, в результате общая энергия системы снижается $E = (E_0 - T\Delta S) < E_0$. В работе рассматривается микрогетерофазное состояние как динамическая структура. Считается, что область границы раздела на длинах порядка длины корреляции всегда существует равновесное состояние бинарного раствора, следовательно, можно рассмотреть окрестность произвольной точки (C_s) на спинодали, предполагая, что эволюция концентрации (C) определяется процессом диффузии

$$\partial c / \partial t = \partial / \partial x (D \partial c / \partial x),$$

где $D = U c \partial^2 f / \partial c^2 \approx \beta (c - c_s)$, $\beta = \epsilon U c_s$, $\partial^2 f / \partial c^2 \approx \epsilon (c - c_s)$, U – подвижность, f – плотность свободной энергии на одну частицу. Определяя флуктуацию $v(x, t) = c(x, t) - c_0$, $|v| / c_s \ll 1$, можно проследить ее эволюцию из уравнения

$$\partial v / \partial t = \rho \Delta c_s \partial^2 v / \partial x^2 - \beta / 2 \partial^2 v / \partial x^2,$$

где $\Delta c = (c_s - c_0)$.

Вводя стандартным образом $K(S, t) = \langle v(x, t) v(x^1, t) \rangle$ корреляторы второго и третьего порядков $G(S, t) = \langle v(x, t) v^2(x^1, t) \rangle$ для каждого из них. В дальнейшем, ограничиваясь приближенным решением $K(S, t) = K(0) R_0 / R(t) \exp(-S^2 / 2R^2)$, получены эволюционные уравнения для радиуса корреляции в обыкновенных производных.

$$dR / dt = 2\beta \Delta c / R - \beta G(0, t) / K(0, t) R_0$$

Вводя обозначения $R = R_0 + x$, $\alpha = \Delta c / (K)^{1/2}$, $x \ll R_0$ удается получить из приближенного уравнения эволюции тройного коррелятора $G(0, t) \equiv \langle v^3(t) \rangle$

выражение для (x) ,

$$d^2 x / dt^2 + 5\alpha dx / dt + x (18\alpha^2 - 24) / R_0 = 0$$

Таким образом, мы видим, что динамический процесс развивается в колебательном режиме с частотой $\omega^2 = (18\alpha^2 - 24) R_0$, определяемой уровнем развития среднеквадратичных флуктуаций плотности и степенью метастабильности, т. е. глубиной вторжения под спинодаль. Полученные результаты

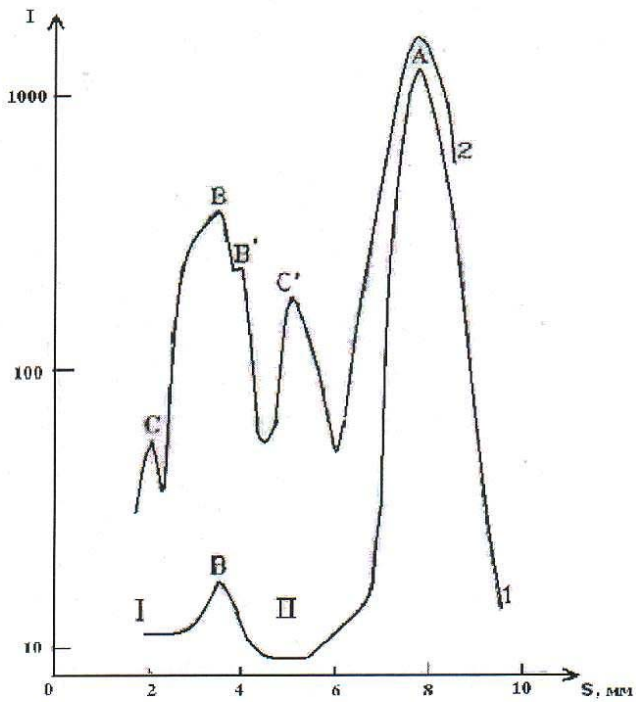


Рис. 3. Интенсивность сигнала рассеяния системы метанол/гептан от расстояния: 1- исходный сигнал (до возмущения), 2- сигнал после возмущения через 80 минут (I – измеряется в относительных единицах)

I (отн.едн)

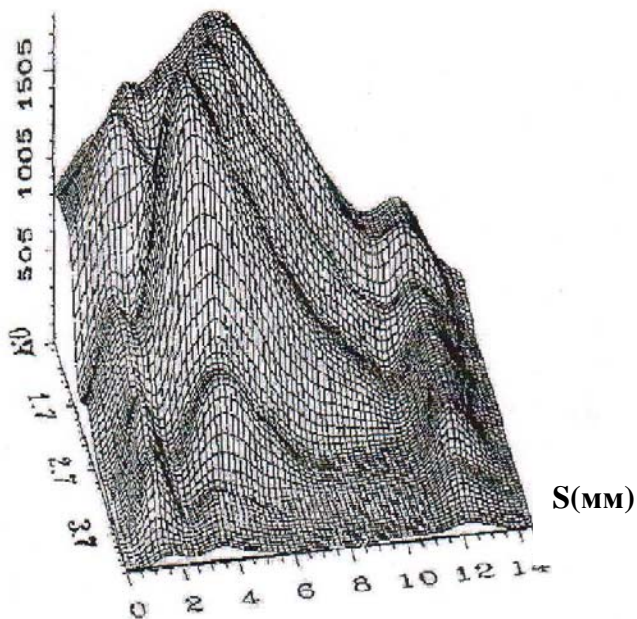


Рис. 4. Динамика изменения сигнала рассеяния со временем в системе вода/масло

соответствуют экспериментальным наблюдениям В четвертой главе рассмотрена роль немарковских временных процессов, на которых может формироваться молекулярная память. Время структурной релаксации (τ) можно определить через время корреляции флуктуации плотности $\rho(k,t) = \langle \delta\rho_k(0)\delta\rho_k(t) \rangle / \langle |\delta\rho_k(0)|^2 \rangle$. Эволюцию последней можно представить через функции памяти разных порядков

$$d\rho(t) / dt = -\Omega_1^2 \int d\tau M_1(t-\tau) \rho(\tau), \quad dM_1 / dt = -\Omega_2^2 \int dr M_2(t-r) M_1(r) \text{ и т.д.}$$

Такая цепочка уравнений (закрывающиеся условием $M_i(t) \approx M_{i+1}(t)$) приводит к цепочке времен релаксаций $\tau_0 = \int dt \rho(t)$, $\tau_1 = \int dt M_1(t)$, $\tau_2 = \int M_2(t) dt$ и т.д. Из предыдущих результатов следует, что в псевдокритической области сильно развитые флуктуации корреляционного радиуса вследствие немарковости усилят разброс времен релаксаций, т. е. моменты присоединения частиц и отрыва от кластеров, а также перемещение по объему будут разнесены (как события) по времени. Пусть $\psi(t)$ – плотность вероятности того, что следующее событие случится через время t после предыдущего. Для пуассоновского процесса $\psi(t) = b \exp(-bt)$ можно сконструировать масштабно-инвариантное распределение

$$\psi(t) = (1-N)/N \sum_{i=1}^{\infty} N^i b^i \exp(-tb^i) \text{ с нормированной суммой членов}$$

$\psi(bt) = \psi(t)/Nb - (1-N)\exp(-tb/N)$. Для больших времен $\psi(bt) \approx \psi(t) / Nb$. Это равносильно $\psi(t) \sim 1/t^{1+\gamma}$; $\gamma = \ln N / \ln b$. Следовательно, процесс релаксации закончится формированием фрактала. Эти результаты рассматривались в численном эксперименте на базе решеточной модели бинарной смеси.

Пространство броуновского блуждания частиц представляло собой квадрат с циклическими границами. Взаимодействие между частицами включалось, если они сближались на $0,1 r_0$ (r_0 – радиус частицы). В процессе релаксации отслеживался момент образования границы раздела между двумя бесконечными кластерами разного цвета. В случае иерархической соподчиненности времен релаксаций в кинетическое уравнение необходимо

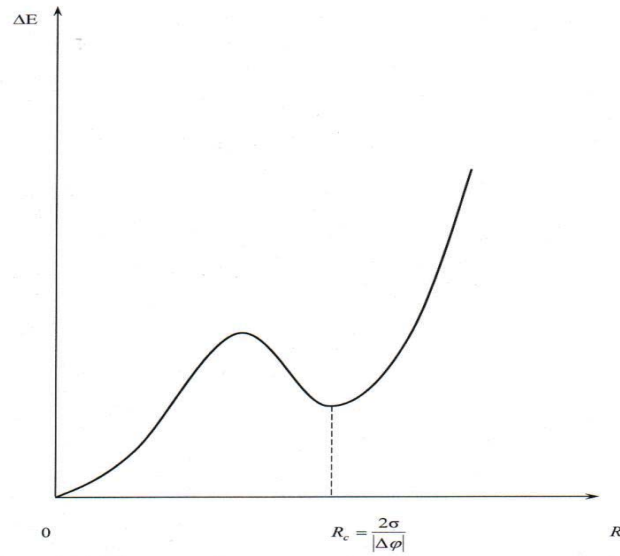


Рис. 5 Изменение свободной энергии (ΔE) с увеличением размера зародыша (R)

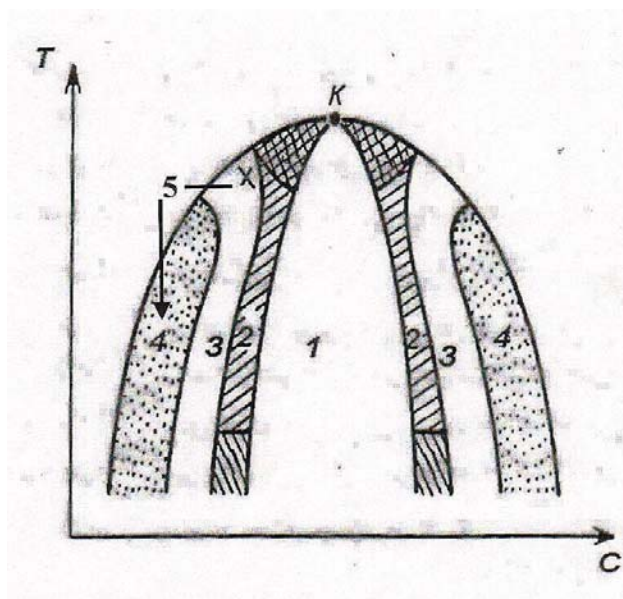


Рис. 6 Диаграмма состояний

1. Спинодальная область
 3. Переходная область от нефлуктуационной к флуктуационной
 5. Новое состояние системы после добавления химических реагентов.
- Стрелкой обозначен перевод системы при охлаждении в область 4 – гомофазных флуктуаций.

включить энтропийный член, ответственный за эффекты дробления и взаимного растворения. В результате было зафиксировано образование устойчивой переходной области с шириной границы 2,11 (от размера клетки) и с фрактальной размерностью 1,75. В свою очередь большое взаимодействие (превышающее 3 кТ) образует устойчивые кластеры, которые в поле тяжести, разделяясь, формируют резкую границу раздела.

В пятой главе формулируется техническое решение, направленное на предотвращение периодического расслоения жидких растворов в вертикальных каналах. Результаты исследования дают возможность сформулировать физико-химические факторы, влияющие на механизм формирования устойчивого микрогетерофазного состояния:

- особая роль спектра времен релаксаций в формировании фрактальной структуры, появление спектра времен релаксаций связано с выделением функции памяти на молекулярном уровне и, как следствие этого, - немарковость процессов;
- псевдокритичность и крупномасштабная флуктуационность, обеспечивающая динамичность фракталов, определяется уровнем молекулярного взаимодействия не ван-дер-ваальсовской природы, при этом выделяемый уровень взаимодействия порядка $1 \div 2$ кТ, сравним с энергией водородных связей между молекулами воды;
- чувствительность динамического перколяционного перехода к концентрации значит, что объемная доля неосновной компоненты вместе с веществом, окружающим капельки при минимальном сближении друг с другом, определяется инвариантом, зависящим как от размерности пространства, так и от энергии взаимодействия с углеродными соединениями;
- микрогетерофазная система, как смесь лиофобных жидкостей, содержащая фракталы (элементарная неоднородность), расположена в метастабильной области (рис.б).

Результаты исследования использовались применительно к технической проблеме – появление ледяных пробок при заполнении ствола скважин на период их консервации соляровым маслом. В экспериментальных работах, впервые выполненных под руководством Медвецкого Р. И., исследовался процесс расслоения эмульсии вода-нефть. Воду в масле при соотношении 1:5 перемешивали при комнатной температуре до образования эмульсии с размером капель $R (R < 1 \text{ мм})$. Через несколько часов покоя эмульсия расслаивалась на воду и масло с резкой границей. Во второй серии экспериментов эмульсию заливали в охлажденную трубку, установленную в холодильную камеру. В этом случае расслоение происходило с выделением периодических пробок льда.

Во втором случае эмульсия была переведена в область абсолютной неустойчивости (рис. 5), что и привело к спинодальному распаду. Нами решение проблемы расслоения строится на выборе средств, которые при понижении температуры будут препятствовать переходу системы глубоко в спинодальную область. В качестве таких средств были выбраны химические реагенты, обладающие необходимыми свойствами.

Химические реагенты должны активно взаимодействовать с молекулами воды и углеводов так, чтобы влияние на спектры релаксации не превышало нескольких кТ. Ожидаемое взаимодействие с асфальтенами, смолами и парафинами не должно вызывать кристаллизацию и выпадение осадков. Особая их активность должна проявляться на границе раздела фаз. В качестве такого реагента были рассмотрены циклические ацетали (производные 1,3 – диоксана) со структурой $O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - O - CH_2$ с молекулярной массой 88,1, с плотностью 1,03. Известно, что они устойчивы в щелочных растворах, являются хорошими ингибиторами коррозии и легко получают в промышленных масштабах. В дальнейших экспериментах использовалась жидкость, моделирующая нефть, состоящая на 81% из углеводов, 15% смол и 4% асфальтенов. Опыты по измерению поверх-

ностного натяжения проводились методом отрыва капли и по измерению оптического рассеяния от границы раздела. Результаты показали, что с увеличением концентрации ацеталей межфазное натяжение уменьшалось. Совместимость реагентов с примесями минерализованной воды проверялась на модельной жидкости, состоящей из соединений CaSO_4 , CaCO_3 , BaSO_4 и т.д. Оценка диффузии проводилась с использованием методики ИК-спектроскопии. Оказалось, что распределение ацеталей на границе раздела наблюдалось при разных концентрациях. Это означает, что на границе раздела всегда присутствует реагент, который может активно вмешиваться в молекулярное взаимодействие, расширяя спектр времен релаксаций.

В работе рассматривалось влияние ацеталий на периодическое расслоение эмульсии. При проведении опытов готовилась смесь из жидкостей, моделирующих нефть и пластовую воду, в которую добавлялись ацетали с различной концентрацией, максимальное значение которых не превышало 0,05%. Воду с добавлением реагентов и нефть при соотношении 1:5 перемешивали при комнатной температуре, после чего заливали в стеклянные трубки и помещали в холодильную камеру с температурой -5°C . В проводимых опытах через то же контрольное время периодическое расслоение не наблюдалось. Результаты опытов можно понять из анализа фазовой диаграммы (рис. 6). Здесь крестом отмечено состояние, соответствующее микрогетерофазному без добавления химических реагентов. Диффузия ацеталей в нефтяную фазу переводит систему в состояние, близкое к бинадали, т. е. дальше от псевдокритичности. Теперь понижение температуры не переводит систему в область абсолютной неустойчивости под спинодаль. Следовательно, система не может расслоиться на периодические области.

В работе показано, что использование химических добавок может действительно предотвратить периодическое расслоение. Особенно интересными оказались результаты совместного использования ацеталий и поверхностно активных веществ (ОП -10). При незначительном присутствии

этих добавок (0,1 мас%) при снижении температуры эмульсия сохранила свои реологические свойства. Такой эффект достигается за счет увеличения длины корреляций под действием ПАВ и повышения динамичности из-за присутствия ацеталий. В результате система то приближается, то отдаляется от псевдокритичности, что фактически является аналогом механического переме-шивания. Такое воздействие создает необходимое условие для устойчивости микрогетерофазного состояния. Устойчивость суспензий (эмульсий) особенно важна на стадии затвердения облегченных тампонажных растворов. Для предотвращения седиментационных процессов и повышения прочности необходимо понизить водоотдачу, в частности, за счет структурирования воды. Обычно эта задача решается отдельно от облегчающих добавок. В работе предложен облегченный тампонажный раствор, включающий портландцемент ПАВ (синтетические жирные кислоты с солями поливалентных металлов), алюмосиликатные микросферы с адсорбированным слоем, содержащим ацетали. В этом случае добавки не только облегчают цементный раствор, но и связывают избыточную воду вследствие ее структурированности в результате взаимодействия ПАВ с водой и ацеталиями из адсорбированного слоя. При этом на поверхности микросфер появляется заряд (как результат взаимодействия адсорбированных ацеталей и ПАВ), который активно взаимодействует с ионами золя цементной дисперсии.

Дополнительное повышение химической активности в области границы поверхности алюмосиликатных микросфер может ускорить реакции твердения портландцемента при пониженных температурах. Известно, что с помощью выделенных режимов магнитной обработки можно направленно менять энергию взаимодействия в глинистых суспензиях. В этих целях была предложена обработка поверхности наполнителя магнитной жидкостью. При этом на поверхности адсорбента образуются фрактальные агрегаты из поляризованных в поле двойного электрического слоя частиц с сольватной оболочкой. В результате этого катионы легче адсорбируются на частицах,

а противоионы легче покидают частицы, эти процессы приводят к росту заряда частиц и их концентрации на поверхности адсорбента.

Эксперименты проводились на магнетитовой магнитной жидкости (плотность магнетика $5,1 \text{ г/см}^3$) в растворе керосина с добавлением олеиновой кислоты и ацеталей (0,1%).

В работе предложена следующая технологическая последовательность. Облегченная добавка помещалась в раствор магнитной жидкости на двое суток. После чего создавалась тампонажная композиция (% вес): 50÷60 - портландцемент, 20÷30 - облегчитель, 17 - отходы асбестового производства и вода. Смесь выдерживалась при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$. В таблице приведены характеристики тампонажной композиции.

Таблица

Прочность, кг/м ²	Растекаемость, мм	Температура, °C	Прочность, МПа	
			Изгиб	Сжатие
1400	190	21	1,8	3,1
1360	190	70	3	8

Основные выводы и результаты

1. Выявлен механизм периодического расслоения жидких растворов в вертикальных каналах нефтяных скважин в условиях низких температур, заключающийся в переводе раствора в область абсолютной неустойчивости с последующим спинодальным распадом.

2. На основе исследований механизма формирования микрогетерофазного состояния выделены физико-химические факторы, влияющие на устойчивость этого состояния: спектр времен релаксации, межмолекулярное взаимодействие и фрактально-перколяционный переход.

3. В работе показано, что использование химических добавок расширяющих спектр релаксации и изменяющих молекулярное взаимодействие на величину, сопоставимую с энергией водородных связей между молекулами

воды) может предотвратить периодическое расслоение фаз.

4. Предложено решение технической проблемы – предотвращение появления ледяных пробок при заполнении ствола скважины. Решение строится на основе добавления химических веществ, увеличивающих длину корреляции (ПАВ-ОП 10) и повышающих динамичность системы (ацетали). В результате чего система то приближается, то отдаляется от псевдокритики. Такое решение оказывается аналогичным механизму перемешивания и микрогетерофазное состояние не подвергается расслоению.

5. Предложен облегченный тампонажный раствор, в котором предотвращение седиментационных процессов и повышение прочности бетона решаются добавлением наполнителей, связывающих избыточную воду, вследствие ее структурированности в результате взаимодействия ПАВ с водой и ацеталими из адсорбированного слоя на поверхности наполнителя после магнитной обработки .

Публикации по теме диссертации

1. Осташков В.Н., Пахаруков Ю.В., Патракова Е.П. Чувствительность странных аттракторов.// Материалы Второго Международного Симпозиума.-М.-МГУ.-2001.-С.133-135.
2. Пахаруков Ю.В., Патракова Е.П., Шевнина Т.Е. Фрактальная модель образования пены.// Тезисы докладов. Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы развития топливно-энергетического комплекса Западной Сибири на современном этапе».- Тюмень.- 2001.-С.55-56.
3. Патракова Е.П., Шевнина Т.Е. Синерезис пены, как перколяционный процесс.// Тезисы докладов. Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы развития топливно-энергетического комплекса Западной Сибири на современном этапе».- Тюмень.- 2001.-С.82-83.

4. Пахаруков Ю.В., Патракова Е.П., Шевнина Т.Е. Экспериментальное определение перколяционных характеристик пенной структуры.//В сб. Фракталы и их приложения в науке и технике.Тюмень.-2003.-С.149-152.
5. Корнеева Н.С., Патракова Е.П., Шевнина Т.Е. Устойчивость микрогетерофазного состояния нерастворимых жидкостей.// Тезисы докладов. Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы развития топливно-энергетического комплекса Западной Сибири на современном этапе».- Тюмень.- 2001.-С.54-55.
6. Бирюков В.В., Патракова Е.П. Взаимодействие частиц магнитных жидкостей и его роль в агрегации частиц МЖ (для задач магнитно-жидкостного исследования коллекторов нефти).// Тезисы докладов. Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы развития топливно-энергетического комплекса Западной Сибири на современном этапе».- Тюмень.- 2001.-С.58-59.
7. Корнеева Н.С., Патракова Е.П. Фрактальные структуры в метастабильной области.// В сб. Фракталы и их приложения в науке и технике.- Тюмень.- 2003.-С.115-120.
8. Бирюков В.В., Патракова Е.П. и др. Агрегация частиц магнитной жидкости и ее теплоемкость при высоких концентрациях частиц.// Известия высших учебных заведений «Нефть и газ».-2004.-№2.-С.34-39.

Соискатель

Е. П. Патракова