

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. М. КУСАКОВ, П. А. РЕБИНДЕР, член-корреспондент Академии Наук СССР,
и К. Е. ЗИНЧЕНКО

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ФИЛЬТРАЦИИ
НЕФТИ**

Процессы миграции нефти в пластах имеют исключительно большое значение для добычи нефти и выяснения возможности ее интенсификации. В ряде работ эти процессы выяснялись на основе общих представлений классической гидродинамики (¹). Задача наших работ состояла в выяснении влияния физико-химических факторов * и прежде всего поверхностных явлений на течение процессов миграции нефти в пластах **.

Такие процессы разделяются на две большие группы:

1) Процессы, в которых поры в пласте не целиком заполнены текущей нефтью, а частично содержат воду (водный раствор) или газы. При этом основным фактором, а при высокой дисперсности пласта (малых размерах пор) решающим фактором, являются мениски на границе нефть—вода или нефть—газ, образующиеся в порах и вызывающие появление капиллярных давлений $P = \frac{2\sigma}{r}$, которые приходится учитывать в качестве главных движущих сил при малых r , имеющих большее значение, чем градиент давления $\frac{dp}{dx}$ или разность давлений газов. Процессы этой группы, наиболее распространенные в природе, могут быть названы процессами капиллярной пропитки. Течение их определяется значением избирательного смачивания на границе нефть—порода—вода (газ), определяющим знак и величину капиллярных давлений.

2) Процессы фильтрации в собственном смысле слова—в тех случаях, когда поровые пространства в пласте целиком заняты текущей нефтью, краевые углы смачивания отсутствуют и капиллярные давления не имеют места вследствие отсутствия менисков и трехфазных границ. Физико-химические факторы при этом сводятся к изменению поверхностных условий на границе нефть—частицы минералов породы, например, к образованию адсорбционных и сольватных слоев. Выяснение роли этих условий и составляет предмет этого исследования.

В нашей работе влияние адсорбционно-сольватных слоев изучалось в «изогидродинамических» условиях при стационарном течении углеводородных растворов и воды сквозь слой порошка чистого кварца различной

* Эти работы начаты нами в лаборатории нефтяного пласта ИГИ АН СССР и развиваются далее под руководством М. М. Кусакова.

** Попытки учесть влияние физико-химических факторов на процессы миграции нефти в пластах содержатся в работах ряда авторов, см., например (²).

Таблица 1
Скорость фильтрации воды и углеводородных жидкостей (неполярных и полярных) через кварц при различных избыточных давлениях

Нефти	Кварц	Избы- точное давление в мм рт. ст.	Скорость фильтрации в см/сек											
			воды		нефти		в о д ы				нефти			
			непол. (модели)	поляр. (естеств.)	непол. (модели)	поляр. (естеств.)	непол. (модели)	неп.+ +0,01% п. н.	неп.+ +1% п. н.	поляр. (естеств.)	непол. (модели)	неп.+ +0,01% п. н.	неп.+ +1% п. н.	поляр. (естеств.)
ч е р е з к в а р ц														
с м о ч е н н ы й н е ф т ю														
			с у х о й		с м о ч е н н ы й н е ф т ю				с м о ч е н н ы й в о д о ю					
			непол. (модели)	неп.+ +0,01% п. н.	неп.+ +1% п. н.	поляр. (естеств.)	непол. (модели)	неп.+ +0,01% п. н.	неп.+ +1% п. н.	поляр. (естеств.)	непол. (модели)	неп.+ +0,01% п. н.	неп.+ +1% п. н.	поляр. (естеств.)
Майкоп- ская	I	200	0,086	0,064	0,147	0,142	0,126	0,095	0,057	0,063	0,061	0,063	0,131	0,166
		400	0,180	0,146	0,229	0,212	0,182	0,156	0,115	0,125	0,122	0,125	0,131	0,166
		600	0,333	0,237	0,380	0,317	0,367	0,249	0,164	0,171	0,189	0,171	0,189	0,166
Грознен- ская бес- парафино- вая	II	200	0,055	0,037	0,107	0,063	0,053	0,037	0,024	0,023	0,026	0,027	0,064	0,107
		400	0,101	0,079	0,175	0,151	0,138	0,063	0,104	0,076	0,060	0,064	0,064	0,107
		600	0,177	0,138	0,227	0,196	0,194	0,073	0,089	0,059	0,068	0,068	0,068	0,107
Грознен- ская бес- парафино- вая	I	200	0,043	0,024	0,157	0,147	0,130	0,128	0,009	0,009	0,012	0,015	0,015	0,029
		400	0,074	0,040	0,260	0,235	0,211	0,207	0,015	0,019	0,021	0,019	0,021	0,029
		600	0,119	0,069	0,463	0,377	0,239	0,262	0,029	0,031	0,032	0,031	0,032	0,043
Грознен- ская бес- парафино- вая	II	200	0,042	0,017	0,143	0,088	0,080	0,057	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,009
		400	0,053	0,024	0,178	0,143	0,135	0,128	0,012	0,014	0,013	0,014	0,014	0,023
		600	0,068	0,040	0,304	0,225	0,150	0,411	0,020	0,024	0,025	0,024	0,025	0,023

дисперсности. Исследование влияния поверхностно-активных компонентов нефтей и добавок поверхностно-активных веществ проводилось в изовязкозных условиях: измерялась скорость стационарной фильтрации двух жидкостей одинаковой вязкости, из которых одна—смесь неполярных углеводородов парафинового ряда—не содержала поверхностно-активных веществ, а другая содержала их или представляла собою естественную нефть. Фильтрация проводилась через слой кварцевого порошка в горизонтальной трубке внутренним диаметром 10—12 мм при длине слоя 120 мм и плотностью набивки для кварца I (диаметр частиц 160—460 μ при вероятнейшем диаметре $d_w = 240 \mu$)—1,60 г/см³, а для кварца II (диаметр частиц 115—275 μ и $d_w = 150 \mu$)—1,47 г/см³. Все значения скорости фильтрации для трубок различных размеров пересчитывались на 1 см² сечения и выражались в см³/сек·см²=см/сек. Измерение скорости фильтрации проводилось при различных избыточных давлениях. Каждая серия опытов включала: 1. Фильтрацию через сухой кварц: а) воды, б) неполярной жидкости, изовязкозной данной нефти и с) исследуемой нефти. 2. Фильтрацию через предварительно смоченный водой кварц: а) неполярной жидкости, б) той же жидкости с добавкой нефти и самой нефти и 3. Фильтрацию воды через кварц, предварительно смоченный: а) неполярной жидкостью, б) растворами в ней исследуемой нефти и самой нефтью.

Необходимо подчеркнуть, что все измерения относились именно к ϕ и л ь т р а ц и и , т. е. к отсутствию менисков в слое порошка—к порам, целиком заполненным фильтрующей жидкостью. Результаты измерений при различных избыточных давлениях сведены в табл. 1.

Характеристика поверхностной активности, вязкость и химический состав нефтей, для которых проводились измерения, даны в табл. 2.

Таблица 2

Нефти	σ_{12}	η_{20}	Химический состав					
			асфальтены	карбены	сильные кислоты	слабые кислоты	смолы	парафины
Майкопская	26,4	0,0273	0,154	0,024	0,043	0,062	3,51	1,95
Грозненская беспарафиновая . . .	28,5	0,0726	0,129	0,043	0,021	0,615	3,18	4,85

В качестве неполярной жидкости, изовязкозной данной нефти, применялась смесь высокоочищенных парафинового масла и бензина, характеризовавшаяся максимальным поверхностным натяжением на границе с водой, свойственным парафиновым углеводородам (при $t = 20^\circ\text{C}$ $\sigma_{12} = 51,4$ эрг/см²). Здесь σ_{12} —поверхностное натяжение данной нефти на границе с водой при $t = 20^\circ\text{C}$ в эрг/см², а η_{20} —вязкость при $t = 20^\circ\text{C}$ в г/см·сек. химический состав приведен по данным Г. Д. Гальперна и И. А. Мусатова⁽²⁾; содержание отдельных компонентов—в весовых процентах.

Значения скорости фильтрации через сухой кварц отчетливо показывают понижение ее под влиянием полярных поверхностно-активных компонентов нефти и при переходе к нефти от неполярной жидкости той же вязкости. Этот эффект понижения скорости фильтрации более ясно выражен для более дисперсного кварца II, чем для кварца I. Такое явление, прежде всего, следовало бы считать обусловленным образованием адсорбционных слоев ориентированных молекул поверхностно-активных компонентов нефти, адсорбирующихся поверхностью зерен кварца из углеводородной среды. Подобные адсорбционные слои, ориен-

тированные углеводородными цепями в жидкую среду, увеличивают молекулярную вязкость жидкости с гидрофильной поверхностью, превращая эту поверхность в олеофильную. Работы П. А. Ребиндера и его сотрудников показали, что такое изменение молекулярной природы поверхности (инверсия избирательного смачивания) лежит в основе стабилизирующего действия поверхностно-активных веществ на суспензии гидрофильных частиц в углеводородных жидкостях и увеличения объема осадка в таких суспензиях (3). На основании установленного и исследованного Б. В. Дерягиным и его сотрудниками (4) раскливающего действия полимолекулярных жидких слоев подобного рода эффекты объясняются увеличением толщины переходного сольватного слоя жидкости под влиянием адсорбционных ориентированных слоев при том же значении раскливающего давления или возрастанием последнего при той же толщине. Работы Б. В. Дерягина и М. М. Кусакова (5) показали, что толщина таких сольватных слоев, в которых жидкость обладает аномальными термодинамическими и механическими свойствами, доходит до 0,1—0,2 μ . Подобные полимолекулярные слои жидкости обладают упругостью на сдвиг (6) и аномально высокой вязкостью (7). Однако если даже предположить, что толщина таких слоев достигает порядка 1 μ , то все же это не объясняет значительного понижения скоростей фильтрации в исследованных нами случаях при размере поровых пространств порядка 100 μ . Однако по аналогии с образованием стабилизирующих оболочек защитных коллоидов в водных суспензиях (3, 8) и в углеводородных жидкостях можно предположить, что адсорбционно-сольватный слой коллоидизирован и разросся до значительных толщин, сравнимых с поровыми пространствами. Такие поверхностные слои представляют собою студнеобразные пленки. Таким образом замедление фильтрации может быть связано с тем, что адсорбционно-сольватные слои до их срыва либо вообще не принимают участия в протекании жидкости либо создают добавочное сопротивление установившемуся течению, что формально сводится к уменьшению эффективного диаметра капилляров—поровых пространств.

Эти представления подтверждаются данными, полученными независимо от этой работы Б. В. Дерягиным и М. М. Самыгиным, установившими резко повышенные механические свойства адсорбционно-сольватных слоев в углеводородных жидкостях. Такие слои достигают (повидимому, вследствие коллоидообразования) указанных весьма больших толщин при введении в углеводородную среду технических поверхностно-активных масел (по личному сообщению проф. Б. В. Дерягина).

В естественных условиях эффект понижения скорости фильтрации может быть усилен: 1) химической фиксацией адсорбционных слоев поверхностно-активных компонентов нефти кислотного типа (нефтяных кислот, смол и др.) на активных местах поверхности минеральных зерен (например на атомах щелочноземельных металлов), в зернах известняка, доломита или на активированных зернах кварца и 2) постепенным образованием (накоплением) в текущей нефти кальциевых и магниевых мыл. В этих случаях может наблюдаться и непрерывное замедление фильтрации со временем до полной закупорки поровых пространств вследствие возрастающих отложений коллоидных пленок.

Из табл. 1 видно, что скорость фильтрации воды через кварц, предварительно смоченный углеводородной жидкостью, возрастает по мере уменьшения содержания в этой жидкости поверхностно-активных веществ. При фильтрации же углеводородных жидкостей через кварц, предварительно смоченный водою, наблюдается обратная закономерность. Эти эффекты могут быть объяснены изменением молекулярной природы поверхности кварца (инверсии смачивания) и соответствующим изменением

характера сольватных слоев. При этом понятно, что предварительное смачивание сухого кварца (особенно водой), вследствие гидрофильности кварца, значительно уменьшает скорость фильтрации антиполярной жидкости.

Лаборатория нефтяного пласта
Института горючих ископаемых
Академии Наук СССР

Поступило
29 V 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. S. Slichter, *Ann. Rep. U. S. Geol. Surv.*, **19**, 295 (1898); K. Terzaghi, *Erdbaumechanik*, L. u. W., S. 127 (1925); E. Krüger, *Int. Mitt. Bodenk.*, **8**, 105 (1918); J. Kozenu, *Ber. Wien. Akad.*, **136**, 271 (1927); G. Bozza et J. Secchi, *G. Chem. ind. appl.*, **11**, 443 (1929); см. также W. Siegel, *Filtration*, L. (1935) (есть русск. пер. 1939) и M. Muskat, *The Flow of homogeneous fluids through Porous Media*, N.Y.—L. (1937). ² М. М. Кусаков и К. Е. Зинченко, *Изв. Акад. Наук СССР, Отд. техн. наук*, **4**, 19 (1940). ³ P. Reh binder, E. Wenström u. I. Lagutkina, *ZS. für phys. Chemie*, **146**, 63 (1930); П. А. Ребиндер, *Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим.*, **5**, 639 (1936); E. Венстрем, *Тр. Физ. ин-та АН СССР*, **1**, 3 (1938). ⁴ Б. Дерягин, *Журн. физ. химии*, **3**, 29 (1932); *ZS. für Physik*, **34**, 657 (1933); *Журн. физ. химии*, **5**, 379 (1934); *Phys. ZS. d. Sowjetun.*, **4**, 431 (1933); Б. Дерягин и Е. Обухов, *Колл. журн.*, **1**, 385 (1935); *Acta Physicochimica URSS*, **5**, 1 (1936); Б. Дерягин и М. Кусаков, *Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим.*, **5**, 741 (1936). ⁵ Б. Дерягин и М. Кусаков, *Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим.*, **5**, 1119 (1937); *Acta Physicochimica URSS*, **10**, 25 (1939); **10**, 153 (1939); Б. Дерягин, М. Кусаков и Л. Лебедева, *ДАН*, **XXIII**, 690 (1939); B. Derjaguin, M. Kussakova, A. Titijewskaja, *Trans. of the Far. Soc.*, **36**, 212 (1940). ⁶ Б. Дерягин, *Журн. физ. химии*, **2**, 6 (1931); *ZS. für Physik*, **84**, 657 (1932). ⁷ J. M. Macaulay, *Nature*, **138**, 587 (1936). ⁸ P. Reh binder, E. Wenström, *Koll. ZS.*, **53**, 145 (1930); *Журн. физ. химии*, **2**, 754 (1931). ⁹ E. Washburn, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, **50**, 838 (1914); Mac Gou, *Journ. Geol.*, **24**, 798 (1916); V. Illing, *Journ. Inst. Petr. Techn.*, **19**, 230 (1933); O. Ск и р и н, *Нефт. хоз-во*, **9**, 362 (1925); R. Mills, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, **7** (1923); R. Johnson, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, **65**, 498 (1921); M. Mun n, *Econ. Geol.*, **4**, 231 (1909); P. Nutting, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 1035 (1925); L. F. Athy, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, **14**, 98 (1930).