ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГОРНЫХ ПОРОД В РЕЖИМАХ ОДНОФАЗНОЙ И ДВУХФАЗНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

Барабанов В.Л.

Институт проблем нефти и газа, Москва, Россия, E-mail: vlbarabanov@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В серии лабораторных экспериментов по однофазной фильтрации водного раствора электролита через образцы песчаников получены оценки ζ -потенциала двойного электрического слоя и коэффициентов потенциала течения и электроосмоса. Полученные величины могут быть использованы для интерпретации натуральных электрокинетических экспериментов. В серии лабораторных экспериментов по двухфазной фильтрации смеси вода/керосин через образцы начально гидрофильного песчаника обнаружено постепенное снижение абсолютной величины ζ -потенциала со снижением фазовой проницаемости по воде и соответствующем росте градиента давления. Зафиксирован момент смены знака ζ -потенциала – от отрицательного к положительному при достижении критического градиента порового давления.

1. ВВЕДЕНИЕ

Ключевыми характеристиками электрокинетических явлений в горных породах являются параметры двойного электрического слоя на контакте минеральной фазы и насыщающего флюида. Этот слой, с одной стороны, определяет тип и степень смачиваемости минеральной фазы по отношению к насыщающему флюиду, а с другой стороны, определяет степень подвижности флюида при его фильтрационном течении в поровых каналах. К определяющим параметрам двойного электрического слоя относятся: коэффициент электроосмоса; коэффициент потенциала течения; величина ζ -потенциала; характерная ширина немобильной части двойного электрического слоя, или так называемая длина Дебая.

Определению этих параметров в лабораторных экспериментах и посвящена настоящая работа. Эксперименты проводились как в режиме однофазной фильтрации водного раствора, так и в режиме фильтрации двухфазной смеси вода-керосин в соотношении 50:50.

2. МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В НАСЫЩЕННЫХ ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Граница минеральный скелет-жидкость в пористых средах, в частности, в горных породах, является поверхностью контакта двух фаз разного химического состава и агрегатного состояния. Вследствие различия подвижности ионов в жидкой фазе и адсорбционной способности минерального скелета, на этой поверхности возникает поперечная разность электрического потенциала и формируется двойной электрический слой.

В упрощенном изложении физика формирования двойного электрического слоя состоит в

следующем [3]. Если молекулы жидкости представить в виде точечных силовых центров, обладающих дипольным или квадрупольным моментом, то на поверхности жидкости эти молекулы должны выстраиваться со строго определенной, преимущественно единой ориентацией, нарушаемой малыми тепловыми флуктуациями. Благодаря этому поверхность жидкости оказывается покрытой «жестким» слоем, толщина которого равна размеру одной молекулы. Если жидкость находится в контакте с твердой фазой, обладающей адсорбционным потенциалом, избирательным к ионам определенного заряда, то вне жесткого слоя формируется размытый диффузный слой, плотность зарядов в котором убывает с увеличением расстояния от поверхности раздела фаз. Знак и величина заряда на поверхности твердой фазы зависит от ряда факторов и, прежде всего, от условий ее образования и дальнейшей эволюции. К числу этих факторов относятся температура, давление, pH насыщающей поры жидкости, равновесной (или неравновесной) с минеральной фазой. Плотность заряда в неподвижной части двойного слоя пропорциональна концентрации электролита. В диффузной части двойного слоя плотность заряда пропорциональна корню квадратному от концентрации электролита.

В настоящее время получила широкое распространение так называемая трехслойная модель двойного электрического слоя [4]. В случае кварца взаимодействие минеральной поверхности с водным раствором заключается в захвате протона кремнеземной группой, что описывается следующими уравнениями

где K_+ и K_- – константы равновесия.

Модель усложняется тем обстоятельством, что и другие ионы из электролита также могут адсорбироваться на поверхности пор. В нашем случае можно рассмотреть следующие химические реакции соли NaCl:

Внешняя плоскость зарядов называется слоем Штерна, ее толщина составляет порядка размера одной молекулы. Далее – к свободному электролиту – расположена диффузная зона. На некотором расстоянии от слоя Штерна она приобретает подвижность. Величина потенциала на плоскости обретения поровой жидкости подвижности обозначается как ζ -потенциал.

Если на границе раздела между подвижной и неподвижной фазами имеется двойной электрический слой, то внешнее электрическое поле может вызвать движение первой фазы относительно второй и наоборот, если вызвать такое движение, то возникнет разность электрического потенциала.

В соответствии с термодинамикой неравновесных процессов электрокинетические явления можно представить в линейном приближении следующей системой уравнений [2]:

$$\mathbf{j} = L_{11}\mathbf{E} + L_{12}\text{grad}p \quad (5)$$

$$\mathbf{v} = -L_{21}\mathbf{E} - L_{22}\text{grad}p \quad (6)$$

где $\mathbf{j}$ – плотность электрического тока, А/м²; $\mathbf{v}$ – скорость фильтрации жидкости, м/с; $\mathbf{E}$ – напряженность электрического поля, В/м; $\text{grad}p$ – градиент давления, Па/м; L_{ij} – термодинамические постоянные, причем согласно принципу Онзагера, $L_{12} = L_{21}$. Первый член в правой части уравнения (5) соответствует закону Ома, а второй член в правой части уравнения (6) – закону фильтрации Дарси. Другие члены уравнений (5) и (6) с коэффициентами L_{12} и L_{21} представляют электрокинетические явления. Коэффициенты L_{ij} для насыщенной пористой среды определяются формулами:

$$L_{11} = m\sigma, L_{12} = L_{21} = L = m\epsilon\epsilon_0\zeta/\mu, L_{22} = k/\mu \quad (7)$$

где ζ – электрокинетический потенциал, В; m – пористость; k – проницаемость, м²; μ – динамическая вязкость флюида, Па·с; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость; $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Кл/(В·м) – электрическая постоянная; σ – удельная электропроводность, (Ом·м)⁻¹. Формула, связывающая перекрестные коэффициенты Онзагера L_{12} и L_{21} с ζ -

потенциалом, называется уравнением Гельмгольца-Смолуховского и была выведена для системы капиллярных трубок. Поэтому к горным породам, обладающим значительно большей сложностью структуры порового пространства, она применима только приближенно.

По величинам перекрестных коэффициентов Онзагера L_{12} и L_{21} можно рассчитать коэффициент потенциала течения

$$K_S = E/\text{grad}p = L_{12}/\sigma \quad (8)$$

и коэффициент электроосмоса

$$K_E = \text{grad}p/E = L_{21}\mu/k \quad (9)$$

3. ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ОДНОФАЗНОЙ ФИЛЬТРАЦИЕЙ ВОДЫ

В серии лабораторных экспериментов была проведена оценка электрокинетических коэффициентов $\tilde{L}$ и ζ -потенциала вблизи поверхности пор песчаника, насыщенным водным раствором электролита.

Общая длина модели – 50 см, общий объем ~330 см³, площадь поперечного сечения ~6.6 см². В экспериментах по однофазной фильтрации измерялось поровое давление в четырех точках вдоль модели (т.е. на двух базах внутри модели). Длина первой базы составляла 0,205 м, длина второй базы 0.068 м. Внутри первой базы проводилось электрическое зондирование на постоянном токе. Проницаемость модели пласта на базе 1-2 составляла 25.0 мД, на базе 3-4 – 12.1 мД.

В последующих циклах однофазной фильтрации проводилось определение электрокинетических коэффициентов насыщенного пористого песчаника. Сила тока питания составляла 125 или 375 мкА, причем полярность тока после каждого измерения, дискретность которых была равна 1 мин, менялась на обратную.

Из уравнений (5)-(6) несложно получить следующую формулу для определения электрокинетического коэффициента L :

$$L = (1/2) \cdot k\sigma(\text{grad}p^+ - \text{grad}p^-)/\mu j_e \quad (10)$$

где j_e – плотность тока между точками 1–2 или 3–4, а верхние индексы градиентов давления означают полярность общего тока питания.

При величине тока 125 мкА электрокинетический эффект приводит к изменению скорости фильтрации водного раствора в песчанике на ±0.6 %, а при вариациях ±375 мкА приблизительно втрое больше.

Удельная электрическая проводимость σ в момент времени i с учетом последовательной переполюсовки тока питания определялась по электрическому сопротивлению R на базе измерений

$$R_i = (U_{i-1} - 2U_i + U_{i+1}) / (I_{i-1} - 2I_i + I_{i+1}) \quad (11)$$

где U_i – разность потенциалов между электродами в момент времени i , I_i – сила тока между электродами.

Величина удельной электрической проводимости определялась только на базе P1-P2 и составляла приблизительно $0.05 \text{ (Ом} \cdot \text{м)}^{-1}$. Предполагалось, что на базе P3-P4 удельная электрическая проводимость имеет такую же величину.

В результате были получены следующие оценки $\tilde{L}_{1-2} = (1.80 \pm 0.15) \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{с}^2/\text{кг}$ и $\tilde{L}_{3-4} = (6.25 \pm 0.15) \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{с}^2/\text{кг}$.

Величина ζ -потенциала рассчитывалась по формуле:

$$\zeta = L\mu / m\epsilon\epsilon_0 \quad (12)$$

Были получены следующие оценки: $\zeta_{1-2} = -25 \pm 2 \text{ мВ}$, $\zeta_{3-4} = -63 \pm 2 \text{ мВ}$.

Полученные оценки ζ -потенциалов совпадают по порядку величин с известными величинами для осадочных горных пород [4]. Более того, получилось, что чем ниже проницаемость, тем больше величина ζ -потенциала. Такая же зависимость была экспериментально обнаружена и ранее [7].

По полученным оценкам можно рассчитать также коэффициент потенциала течения и коэффициент электроосмоса. Соответственно, для интервала 1-2 получим $K_S = (3.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{А} \cdot \text{с}$, или $\sim 3.6 \text{ мВ/атм}$; $K_E = 74 \pm 6 \text{ А} \cdot \text{с}/\text{м}^3$ (или Па/В), или $\sim 0.074 \text{ атм/100 В}$. Дополнительно из полученных данных можно рассчитать величину x_d – «длину Дебая», которая представляет собой характерную ширину диффузной части двойного электрического слоя [4]

$$x_d = (\epsilon_f k_b T / 2e^2 C_f)^{1/2} \quad (13)$$

где ϵ_f – диэлектрическая константа электролита ($\epsilon_f = 80 \cdot \epsilon_0$ для воды, $\epsilon_0 = 8.84 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$), k_b – постоянная Больцмана ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/}^\circ\text{К}$), T – температура (по Кельвину), e – элементарный заряд электрона ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$), C_f – соленость (м^{-3}). Соленость связана с молярной концентрацией ионов M формулой $C_f = 10^3 M \cdot N$, где N – число Авогадро. Для концентрации используемого в экспериментах водного раствора элек-

тролита NaCl $\sim 0.13 \text{ моль/л}$ получим такую оценку длины Дебая $x_d \approx 0.815 \text{ нм}$.

4. ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ДВУХФАЗНОЙ ФИЛЬТРАЦИЕЙ СМЕСИ ВОДА-НЕФТЬ

Общая длина модели составляла 50 см, площадь поперечного сечения $\sim 6.6 \text{ см}^2$, общий объем $\sim 330 \text{ см}^3$. Равномерно по длине модели с шагом приблизительно 6.5 см были расположены семь кольцевых электродов. Внешние два электрода 1 и 7 были использованы как питающие, внутренние электроды 2-6 – как измерительные. Сила тока питания составляла 100 мкА, причем направление тока после каждого измерения, дискретность которых составляла 30 с, менялось на противоположное.

Средняя величина абсолютной газопроницаемости модели составила 3.9 Д. После определения газопроницаемости модель была заполнена водой, а затем проводилось вытеснение воды смесью вода-керосин. В качестве рабочей вытесняющей жидкости использовалась смесь вода-керосин с плотностями фаз, соответственно, ~ 1.0 и $\sim 0.8 \text{ г/см}^3$. Давление жидкости измерялось на входе и выходе модели. Суммарный расход смеси вода-керосин, равный $0.8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{с}$, поддерживался постоянным при проведении всех четырех циклов экспериментов. Скорость фильтрации при этом составляла $\sim 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$ или $\sim 0.73 \text{ мм/мин}$. Истинная скорость течения смеси с учетом пористости модели 0.18–0.21 – соответственно, $\sim 6.1 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$ или $\sim 3.6 \text{ мм/мин}$.

Вариации электрического сопротивления на измерительной базе 260 мм. Здесь общая тенденция более простая: наблюдается монотонный рост сопротивления. Самым логичным объяснением этой тенденции является постепенное снижение доли воды в поровом пространстве за счет насыщения пор керосином. Тем не менее, это не совсем увязывается с тенденциями по общему перепаду давления и разности градиентов давления.

Один из самых главных и необычных результатов анализируемых экспериментов состоит в следующем. Наблюдается четкая обратная зависимость между разностью градиентов порового давления при разном направлении электрического тока и общим перепадом давления на входе и выходе модели. Простейшая интерпретация этой зависимости такова: с ростом фильтрационного сопротивления величина электрокинетического коэффициента $\tilde{L}$ снижается, причем со сменой знака.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах по двухфазной фильтрации наиболее важными представляются два результата. Во-первых, это резкое снижение величины электрокинетического коэффициента Онзагера при замене режима фильтрации от однофазной к двухфазной. Во-вторых, это смена знака этого коэффициента, обусловленное, вероятно, сменой знака ζ -потенциала.

Первый эффект, т.е. резкое снижение величины электрокинетического коэффициента Онзагера при замене режима от водонасыщенности к нефтенасыщенности является твердо установленным экспериментальным фактом. В частности, согласно работе [6], снижение величины электрокинетического коэффициента для песчаника, начально насыщенного водным раствором, а затем нефтью, может достигать трех порядков.

Второй эффект, т.е. смена знака электрокинетического коэффициента, также наблюдался в экспериментах, в частности, при изменении концентрации раствора электролита. Было отмечено, что с увеличением концентрации фонового (индифферентного, электронейтрального) электролита ζ -потенциал уменьшается вследствие сжатия диффузной зоны двойного электрического слоя. Зависимость ζ -потенциала от концентрации электролитов, насыщенных потенциал-определяющих ионов сложнее. Как правило, при ее увеличении ζ -потенциал по абсолютной величине сначала уменьшается и, проходя через ноль, возраста-

ет до некоторого значения, после чего вновь убывает [1].

В нашем случае – случае двухфазной фильтрации смеси вода/керосин через начально гидрофильную пористую среду – водный электролит, с одной стороны взаимодействует с поверхностью минеральной фазы, а с другой стороны – с поверхностью керосина. Не исключено также, что при таком режиме двухфазной фильтрации происходит частичная гидрофобизация поверхности минеральной фазы с резким изменением ее адсорбционных свойств. Этот эффект, в частности, детально обсуждается в работе [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. – М.: Наука. 1995. – 198 с.
2. Николаевский В.Н. Геомеханика и флюидодинамика. – М.: Недра. 1996. – 448 с.
3. Нюссик Я.М., Комов И.Л. Электрохимия в геологии. – Л.: Наука. 1981. – 240 с.
4. Шелухин В.В., Амира Ю.В. О течении электролитов в пористой среде // Прикладная механика и теоретическая физика. 2008. – Т. 49, № 4. – С. 162-173.
5. Jackson M.D., Vinogradov J. Characterisation of surface electrical charge and wettability in carbonates with application to controlled salinity waterflooding// AAPG Hedberg Conference, Fundamental Controls on Flow in Carbonates, July 8-13, 2012, Saint-Cyr Sur Mer. Provence, France, AAPG©2012.
6. Jiang Y., Shan F., Jin H., Zhou L., Sheng P. A method for measuring electrokinetic coefficients of porous media and its potential application in hydrocarbon exploration// Geophys. Res. Lett. 1998. – V. 25, № 10. – P. 1581-1584.
7. Lorne B., Frederic P., Avouac J.-Ph. Streaming potential measurements. 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples// Jour. Geophys. Res. 1999. – V. 104, № B8. – P. 17857-17877.

EXPERIMENTAL ESTIMATION OF ELECTROKINETIC PARAMETERS OF ROCKS BY SINGLE AND TWO-PHASE FLOWS

Barabanov V.L.

Institute of Oil and Gas Research PAS, Moscow

ABSTRACT: Some series experiments were carry out for the estimation of electrorinetic parameters porous sandstones. Experiments were maid by single flow of water and two-flow of mixed water and oil model. The results can to use for the interpretation of nature experiments data.