



ПАО «Газпром»

Российский государственный университет  
нефти и газа имени И. М. Губкина  
(Национальный исследовательский  
университет)



---

# **Презентационные материалы онлайн-курса «Основные технологические процессы Upstream-сектора нефтегазового комплекса»**

**Метод потенциалов собственной  
поляризации. Диффузионные,  
Диффузионно-адсорбционные,  
фильтрационные и  
окислительно-  
восстановительные потенциалы**

$$E_{\text{д}} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{u \cdot n_{\text{к}} - v \cdot n_{\text{а}}}{u \cdot n_{\text{к}} \cdot z_{\text{к}} + v \cdot n_{\text{а}} \cdot z_{\text{а}}} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2}$$

где  $E_{\text{д}}$  – диффузионная ЭДС, В;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  – абсолютная температура растворов, К;  $F$  – число Фарадея, Кл/моль;  $u, v$  – подвижности катиона и аниона соответственно, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>;  $n_{\text{а}}, n_{\text{к}}$  – количество анионов и катионов, на которые диссоциирует одна молекула электролита соответственно;  $z_{\text{а}}, z_{\text{к}}$  – валентности катиона и аниона соответственно;  $C_1, C_2$  – концентрация растворов «1» и «2» соответственно, мг экв/см<sup>3</sup>

# Диффузионная ЭДС для одновалентных электролитов

Подставить в уравнение значения констант:

$R=8.3144$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная

$F=96485.3329$  Кл/моль – число Фарадея

$T=291$ °К, соответствующую комнатной температуре  $t=18$ °С, и перейти от натурального логарифма к десятичному, то получим

$$E_{д} = 58 \cdot \frac{u - v}{u + v} \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}$$

где  $E_{д}$  – диффузионная ЭДС, мВ;  $u$  и  $v$  – подвижности катиона и аниона соответственно;  $C_1$ ,  $C_2$  – концентрация растворов «1» и «2», мг экв/см<sup>3</sup>

$$E_{д} = 58 \cdot (N_{к} - N_{а}) \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}$$

$$N_{к} = \frac{u}{u + v}$$

числа переноса катионов и анионов, характеризующие доли электричества, переносимого при диффузии катионами и анионами, соответственно

$$N_{а} = \frac{v}{u + v}$$

$$E_{\text{д}} = K_{\text{д}} \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}$$

где  $K_{\text{д}}$  – коэффициент диффузионной ЭДС, мВ

Средние значения подвижностей и  $u=40$ ,  $v=60$  для  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ,

$$E_{\text{д}} = -11.6 \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}$$

Для растворов NaCl при температуре 18°C коэффициент диффузионной ЭДС будет равен -11.6 мВ. При контакте растворов NaCl разбавленный раствор  $C_2$  заряжается отрицательно по отношению к более концентрированному раствору  $C_1$ .

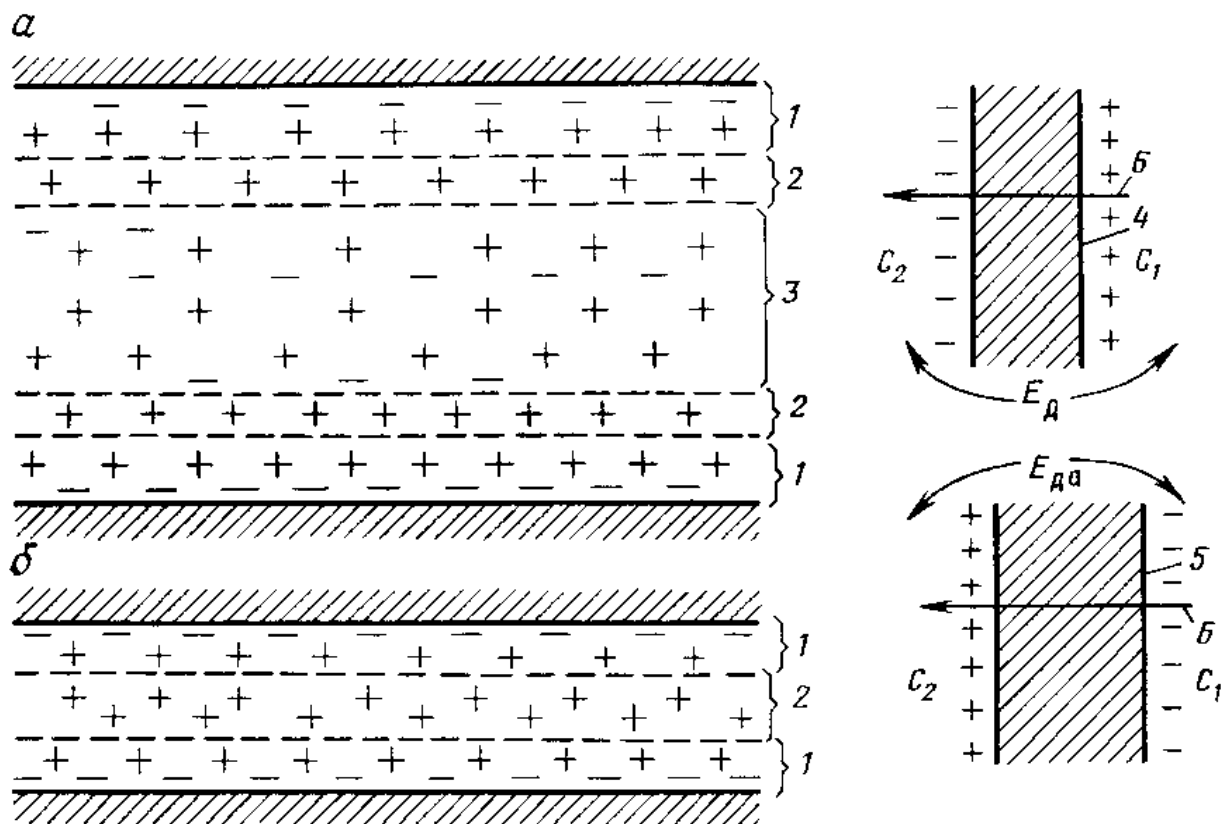
Коэффициент диффузионной ЭДС для наиболее распространенных в пластовых водах солей при  $T=291\text{ K}$  ( $t=18^\circ\text{C}$ ) [Вендельштейн Б.Ю., 1966 г.]

Электролит	Среднее значение $K_d$ , мВ
NaCl	- 11.6
NaHCO <sub>3</sub>	2.2
CaCl <sub>2</sub>	- 19.7
MgCl <sub>2</sub>	- 22.5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5
KCl	- 0.4

Диффузионная разность потенциалов возникает при различии концентраций  $C_1$ ,  $C_2$  и подвижностей  $u$ ,  $v$ . Величина и знак диффузионной ЭДС зависят при постоянной температуре от химического состава электролитов в растворах и соотношения концентраций граничащих растворов.



# Схема переноса ионов в широком (а) и узком (б) капиллярах [Вендельштейн Б.Ю., 1966 г.]



1 – адсорбированные ионы; 2 – подвижные ионы диффузионного слоя; 3 – свободный раствор; перегородки: 4 – с широкими капиллярами; 5 – с узкими капиллярами; 6 – направление диффузии

С уменьшением радиуса пор отношение толщины двойного электрического слоя  $\delta$  к радиусу пор стремиться к 1, следовательно число переносов катионов стремиться к 1, а анионов – к 0, поэтому в пределе для перегородки с ультратонкими порами числа переноса катионов  $N_k=1$ , а анионов –  $N_a=0$  и для растворов одновалентного электролита выражение

$$E_d = 58 \cdot (N_k - N_a) \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}$$

приобретает вид

$$E_{да} = 58 \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}$$

где  $E_{да}$  – диффузионно-адсорбционная ЭДС, мВ;  $C_1$ ,  $C_2$  – концентрация растворов «1» и «2» соответственно, мг экв/см<sup>3</sup>

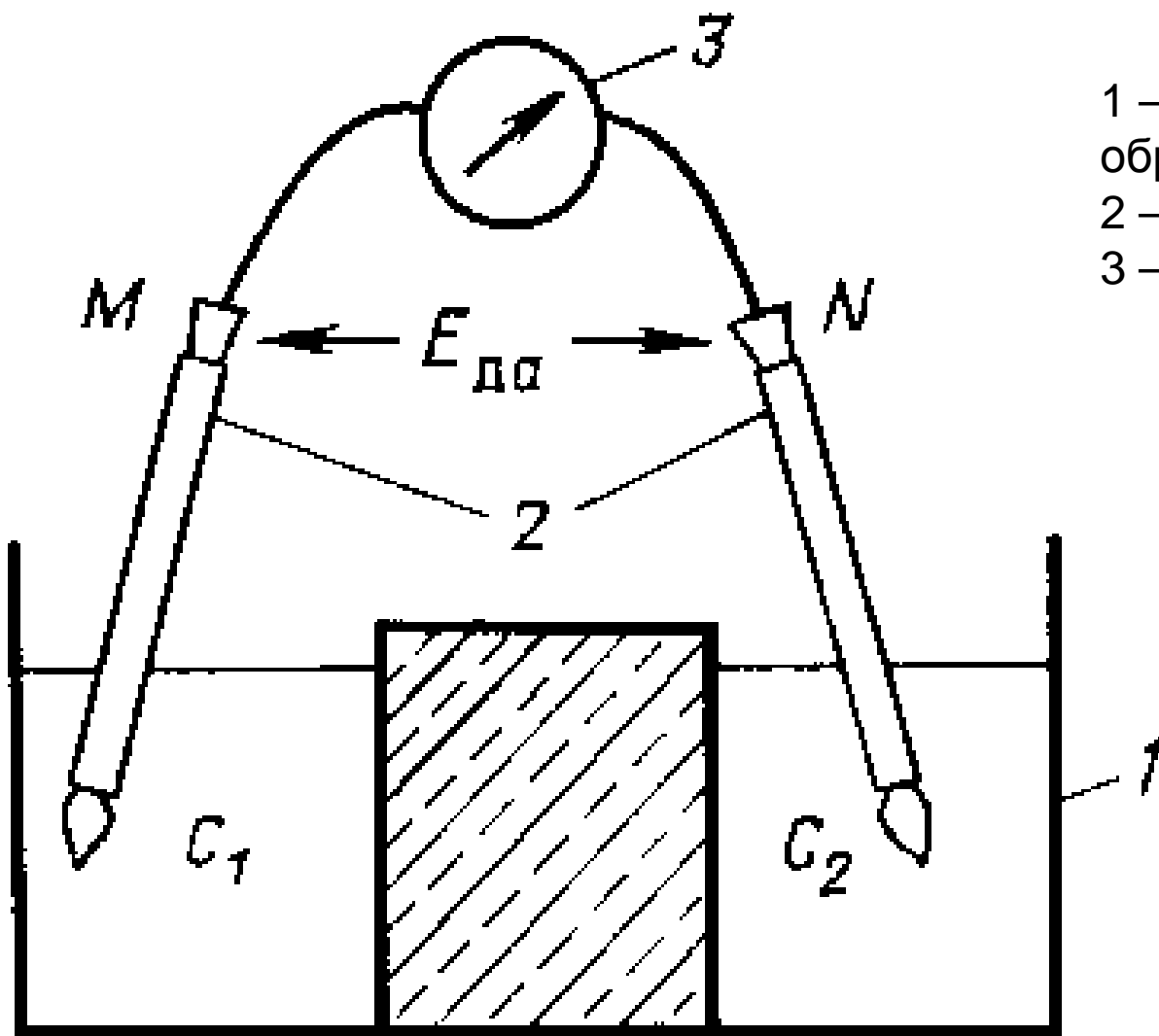
Диффузионно-адсорбционная ЭДС  $E_{да}$ , возникающая между растворами электролита, разделенными пористой перегородкой, описывается выражением

$$E_{да} = K_{да} \cdot \lg \frac{C_1}{C_2} \qquad E_{да} = K_{да} \cdot \lg \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

где  $E_{да}$  – диффузионно-адсорбционная ЭДС, мВ;  $K_{да}$  – коэффициент диффузионно-адсорбционной ЭДС, мВ;  $C_1, C_2$  – концентрация растворов «1» и «2» соответственно, мг экв/см<sup>3</sup>;  $\rho_1, \rho_2$  – удельное электрическое сопротивление растворов «1» и «2» соответственно, Ом.

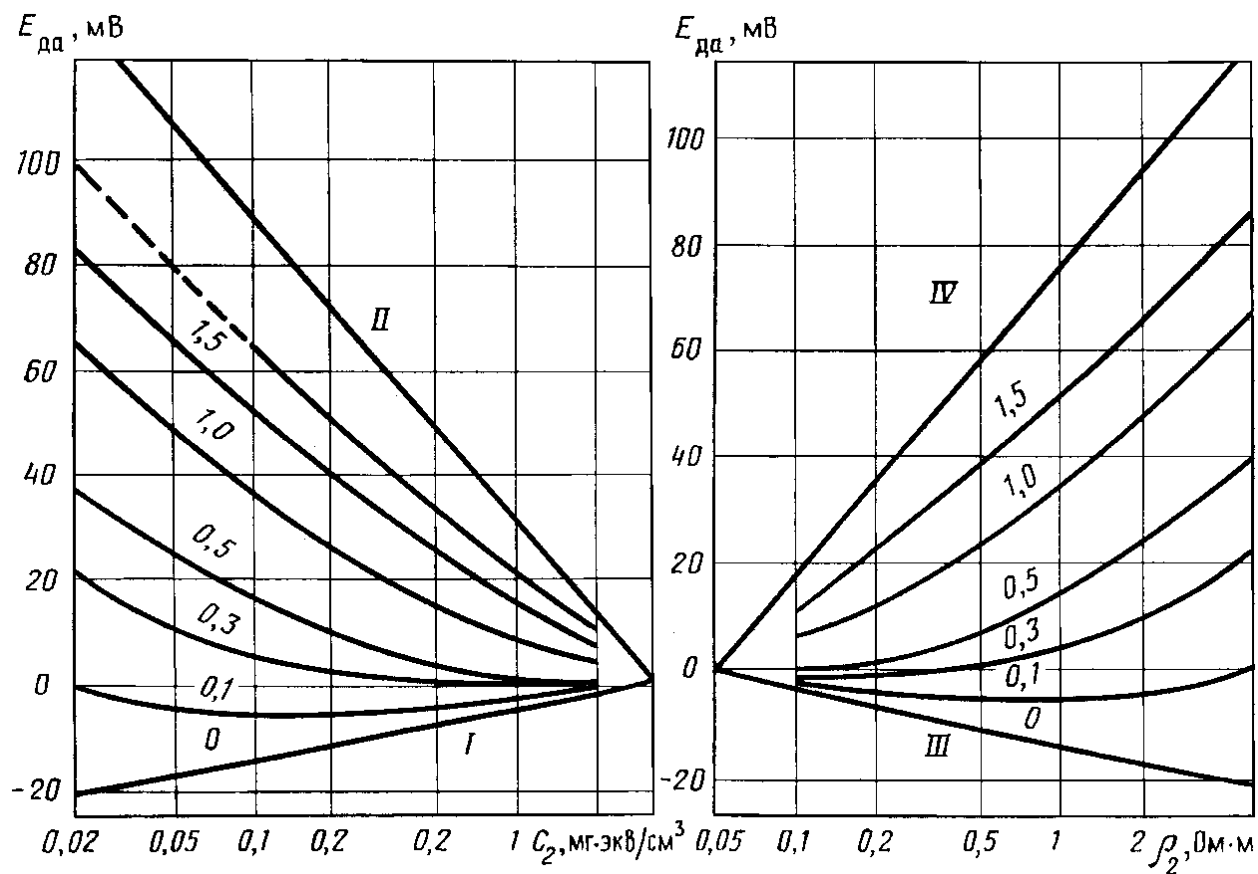
Для растворов NaCl величина  $K_{да}$  при температуре 18°C изменяется в пределах от –11.6 мВ до 58 мВ.

Лабораторная установка для измерения диффузионных и диффузионно-адсорбционных ЭДС на образцах породы [Вендельштейн Б.Ю., 1966 г.]



- 1 – электрохимическая ячейка с образцом;
- 2 – электроды;
- 3 – измерительный прибор

Зависимости  $E_{да}=f(\lg C_2)$  и  $E_{да}=f(\lg \rho_2)$  для терригенных пород с различным значением приведенной емкости обмена [Вендельштейн Б.Ю., 1966 г.]



Шифр кривых – приведенная емкости обмена

I –  $E_{д}=f(\lg C_2)$ ; II –  $E_{да}=f(\lg C_2)$  для породы с ультратонкими порами; III –  $E_{д}=f(\lg \rho_2)$ ; IV –  $E_{да}=f(\lg \rho_2)$  для породы с ультратонкими порами

Вследствие избирательной адсорбции твердой фазой ионов вод различной минерализации, фильтрующихся сквозь горную породу, эти воды по направлению течения обогащаются ионами, которые обладают меньшей способностью к адсорбции и ионному обмену. Так как в большинстве случаев обычно анионы лучше сорбируются поверхностью горной породы, то раствор по направлению своего движения приобретает положительный электрический заряд (обогащение раствора катионами), и потенциал возникающего электрического поля увеличивается в этом же направлении. В случае преобладающей адсорбции катионов (например, в карбонатных породах) потенциал электрического поля в направлении течения жидкости уменьшается.

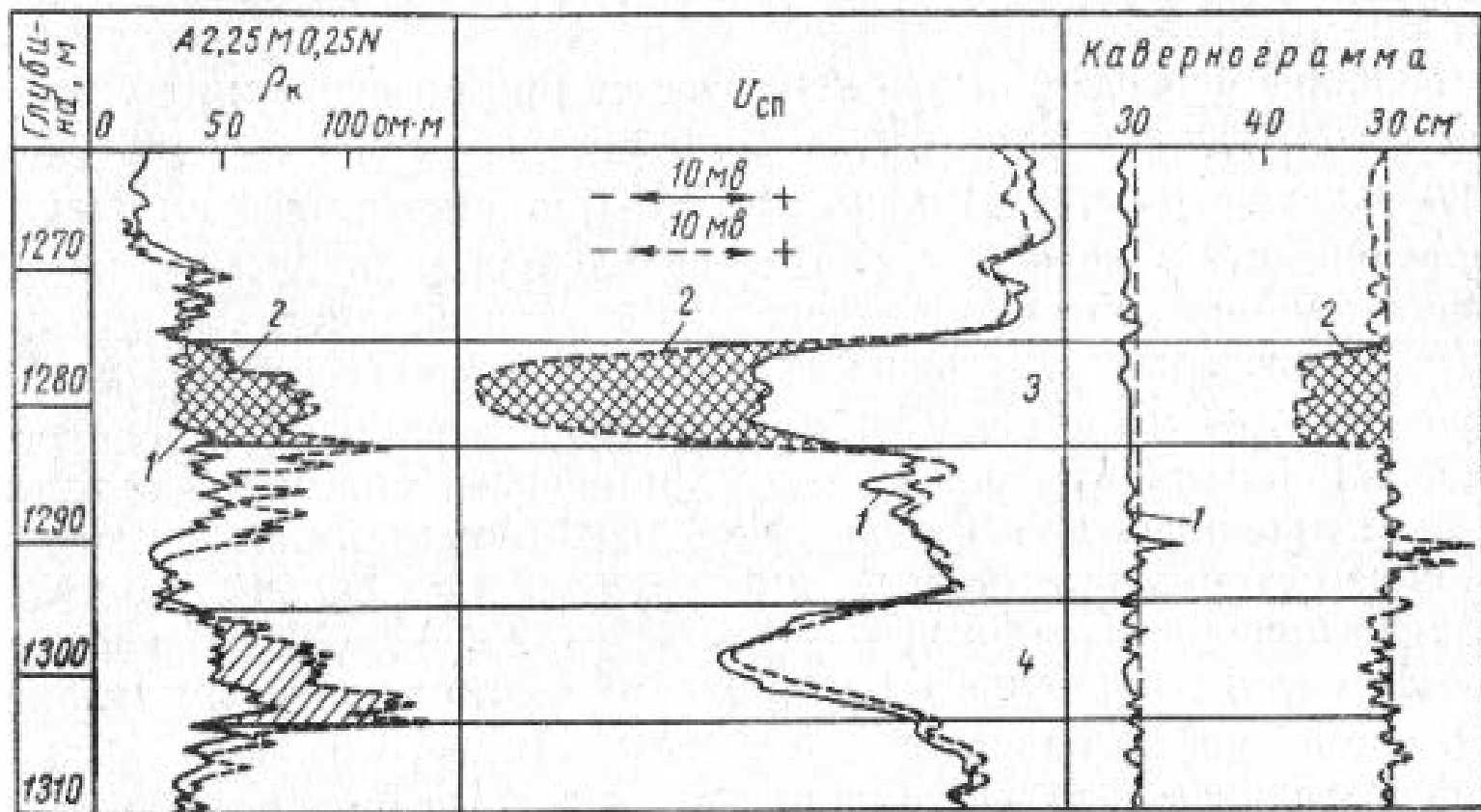
$$E_{\phi} = \frac{K_{\phi} \cdot \rho_{\phi} \cdot \Delta P}{\mu_{\phi}}$$

где  $E_{\phi}$  – фильтрационный потенциал, мВ;  $K_{\phi}$  – коэффициент фильтрационного потенциала, мВ;  $\rho_{\phi}$  – удельное электрическое сопротивление фильтрата бурового раствора, Ом·м;  $\Delta P$  – репрессия на пласт, Па;  $\mu_{\phi}$  – вязкость фильтрата бурового раствора, Па·с.

Знак фильтрационного потенциала определяется направлением фильтрации жидкой фазы бурового раствора. В случае превышения забойного давления над пластовым (репрессия на пласт), проницаемый пласт заряжается отрицательным потенциалом по сравнению со скважиной. Это приводит к росту амплитуды СП против проницаемого пласта.



Пример изменения во времени величины аномалии СП  
 [Вендельштейн Б.Ю., 1966 г.]



Известняки верхнего мела Тарханкутского полуострова (Крым)  
 1 – замер 04.08.1962 г. 2 – замер 21.09.1962 г. ( $\rho_p=2.6$  Ом·м). 3, 4 – коллектора

Окислительно-восстановительные ЭДС возникают в результате различных окислительно-восстановительных процессов, протекающих на границе раздела между веществами с электронной проводимостью (металлы, сульфиды, магнетит, графит, метаморфизованные угли (антрацит)) и окружающей средой.

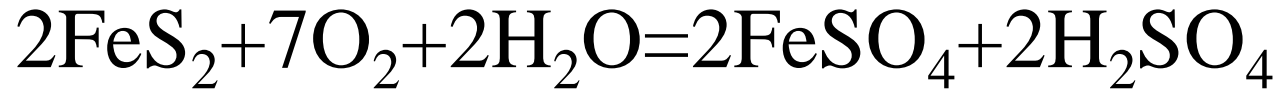
## Факторы влияющие на вид окислительно-восстановительных реакциям

---

- Вещественный состав пород.
- Содержание кислорода в окружающей среде.
- Водородный показатель рН.
- Окислительно-восстановительный фактор Eh.
- Температура.
- Химический состав пластовых вод, бурового раствора и вмещающих пород.

Примером окислительной реакции взаимодействие пирита с водой и кислородом, растворенном в воде

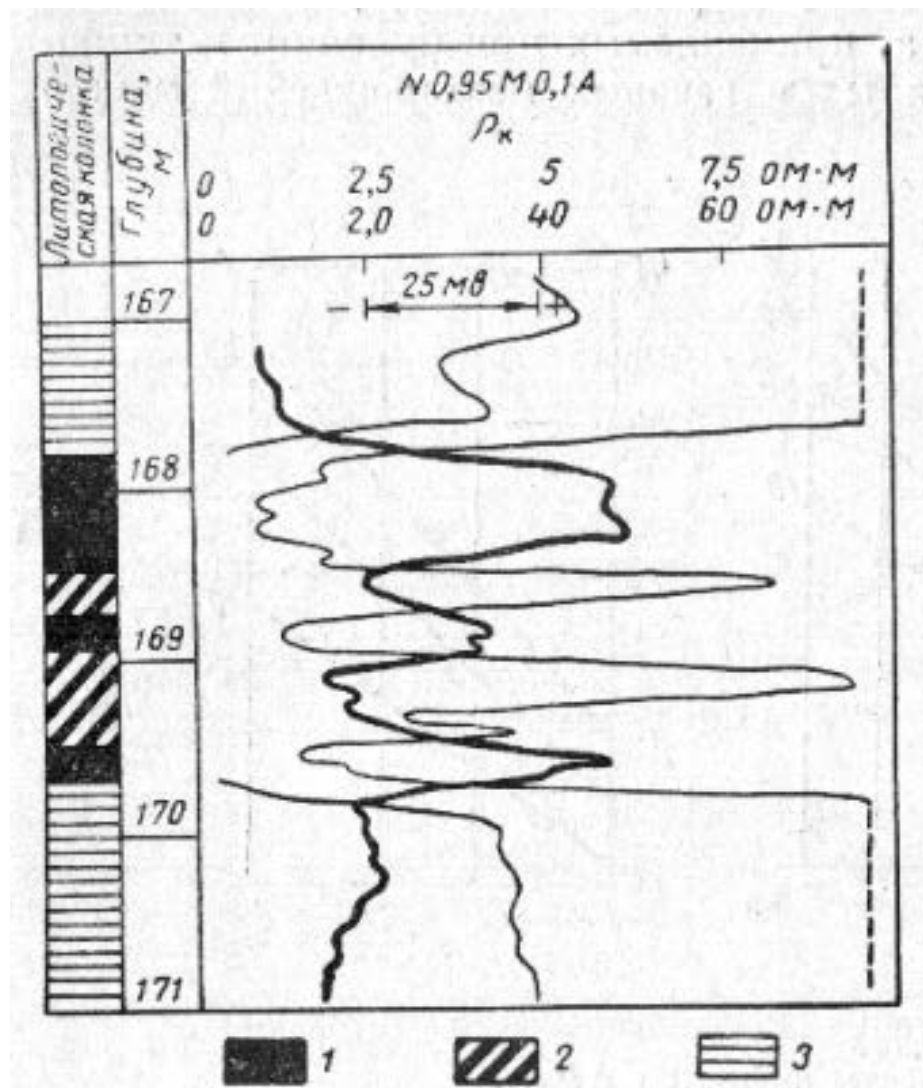
---



Пирит адсорбирует из раствора анионы железа и приобретает положительный заряд, что приводит к образованию слоя катионов раствора вблизи поверхности пирита.

# Аномалии окислительно-восстановительного происхождения

[Вендельштейн Б.Ю., 1966 г.]



Отложения каменноугольного возраста  
Восточного сектора Большого  
Донбасса.

- 1 – ангидрит;
- 2 – углистый сланец;
- 3 – глинистый сланец