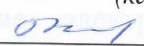


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ

и.о. заведующего кафедрой
(канд. техн. наук, доцент)

 Г.Н. Шигабаева
18 июня 2018 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА УГЛЕВОДОРОДНОЙ
ОСНОВЕ В ПРИСУТСТВИИ ЭТАНОЛАМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ C₁₁-C₁₈

04.04.01. Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
Студентка 2 курса
очной формы обучения



Садыкова
Динара
Рашитовна

Научный руководитель
(к. х. н., доцент)



Томчук
Наталия
Николаевна

Рецензент
(к. х. н., доцент кафедры общей и
специальной химии
Строительного института
ФГБОУ ВО ТИУ)



Нестерова
Елена
Леонидовна

г. Тюмень, 2018

Реферат

с. 58, рис. 11, табл. 8, библи. 45, приложение.

Целями настоящей работы являлись синтез и исследование свойств обратных эмульсий в присутствии этаноламидов жирных кислот с длиной углеводородного радикала C_{11} - C_{18} .

Задачи работы заключались в следующем: синтез и идентификация моноэтаноламидов жирных кислот и эфиров триэтаноламина и жирных кислот с различной длиной углеводородного радикала; определение поверхностной активности продуктов синтеза; определение электростабильности и реологических свойств обратных эмульсий с добавками синтезированных соединений и их смесей; выбор эффективного продукта синтеза в качестве эмульгатора получения для буровых растворов на углеводородной основе.

Объектами исследования были синтезируемые ПАВ, обратные эмульсии и буровой раствор, приготовленные с добавками данных ПАВ в качестве эмульгаторов.

В ходе работы идентификацию соединений проводили методами масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии, измеряли межфазное натяжение методом Вильгельми, определяли реологические параметры и электростабильность эмульсий и бурового раствора.

В ходе работы были получены производные этаноламинов и жирных кислот, которые были протестированы в качестве эмульгаторов обратных эмульсий для применения в буровых растворах. Выбран оптимальный эмульгатор.

По результатам работы рекомендуется продолжить исследования моноэтаноламидов жирных кислот и их смесей в качестве эмульгаторов. После получения оптимального состава, возможно использование данных эмульгаторов в промышленности.

Ключевые слова: обратные эмульсии, эмульгаторы, этаноламиды, жирные кислоты, стабильность эмульсий.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ..... | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 6 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 8 |
| 1.1 Эмульсии..... | 8 |
| 1.1.1 Обратные эмульсии..... | 11 |
| 1.1.2 Получение эмульсий..... | 12 |
| 1.2 Поверхностно-активные вещества..... | 14 |
| 1.2.1 Характеристика ПАВ..... | 16 |
| 1.2.2 Эмульгирующая способность ПАВ..... | 19 |
| 1.3 ПАВ в процессах добычи нефти..... | 21 |
| 1.3.1 Применение ПАВ в технологиях заканчивания скважин..... | 21 |
| 1.3.2 Применение ПАВ как ингибиторов парафиноотложений..... | 22 |
| 1.3.3 Применение ПАВ в процессах повышения нефтеотдачи..... | 22 |
| 1.3.4 Применение ПАВ в качестве эмульгаторов..... | 23 |
| 1.4 Способы синтеза ПАВ-эмульгаторов..... | 23 |
| 1.4.1 Синтез моноэтаноламидов с использованием жирных кислот..... | 23 |
| 1.4.2 Синтез моноэтаноламидов с использованием растительных масел (триглицеридов)..... | 24 |
| 1.4.3 Синтез производных кислот дистиллята таллового масла и этаноламинов..... | 24 |
| 1.5 Применение обратных эмульсий в нефтедобыче..... | 25 |
| 1.5.1 Технологическая жидкость для освоения скважин..... | 25 |
| 1.5.2 Технологическая жидкость для глушения скважин..... | 26 |
| 1.5.3 Технологическая жидкость обработки призабойной зоны продуктивных пластов..... | 27 |
| 1.5.4 Направленные кислотные обработки..... | 28 |
| 1.6 Типы и свойства буровых растворов..... | 29 |
| 2.1 Объекты исследования..... | 33 |
| 2.2 Оборудование и методы исследования..... | 33 |
| 2.3 Очистка исходных веществ..... | 34 |
| 2.4 Методика синтеза эмульгаторов..... | 35 |
| 2.5 Приготовление обратных эмульсий..... | 35 |
| 2.6 Физико-химические параметры эмульсий..... | 36 |
| 2.6.1 Определение электростабильности..... | 36 |

| | | |
|---|--|----|
| 2.6.2 | Определение реологических параметров эмульсий | 36 |
| 2.6.3 | Определение межфазного натяжения | 37 |
| 2.7 | Приготовление бурового раствора | 37 |
| ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ | | 39 |
| 3.1 | Синтез эмульгаторов..... | 39 |
| 3.2 | Идентификация продуктов синтеза..... | 39 |
| 3.2.1 | Определение физических констант..... | 39 |
| 3.2.2 | Идентификация продуктов синтеза с помощью ИК-спектроскопии..... | 40 |
| 3.2.3 | Идентификация моноэтаноламидов жирных кислот с помощью хромато-масс-спектрометрии | 41 |
| 3.3 | Оценка поверхностных свойств ПАВ-эмульгаторов | 42 |
| 3.3.1 | Результаты определения межфазного натяжения систем в присутствии эмульгаторов..... | 42 |
| 3.3.2 | Расчет гидрофильно-липофильного баланса эмульгаторов | 43 |
| 3.4 | Физико-химические параметры обратных эмульсий | 44 |
| 3.4.1 | Результаты определения электростабильности обратных эмульсий с добавкой эмульгаторов..... | 44 |
| 3.4.2 | Результаты определения реологических параметров..... | 45 |
| 3.4.3 | Определение пластической вязкости обратных эмульсий с добавлением различных эмульгаторов | 50 |
| 3.5 | Физико-химические параметры бурового раствора | 51 |
| ВЫВОДЫ..... | | 54 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | | 55 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ | | 60 |

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПЭП – полиэтиленовая пленка

РВО – раствор на углекислотной основе

СКО – сульфокислотная обработка

T_{amb} – температура ambiente

ТЭП – триэфар триэтилэстера и триэтановой кислоты

ЭЦП – электрический центрифужный насос

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АСПО – асфальтосмолопарафинистые отложения
- В/М – эмульсия 2 типа «вода в масле»
- ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс
- ГРП – гидроразрыв пласта
- ДТМ – дистиллят таллового масла
- ИБР – известково-битумные растворы
- ИК – инфракрасная спектроскопия
- ККМ – критическая концентрация мицеллообразования
- М/В – эмульсия 1 типа «масло в воде»
- мм рт. ст. – миллиметры ртутного столба
- МЭАЖК – моноэтаноламид жирной кислоты
- МЭАПК - моноэтаноламид пентадекановой кислоты
- МЭАСК – моноэтаноламид стеариновой кислоты
- МЭАТК - моноэтаноламид тридекановой кислоты
- МЭАУК – моноэтаноламид ундекановой кислоты
- МЭСК – моноэфир триэтаноламина и стеариновой кислоты
- МЭУК – моноэфир триэтаноламина и ундекановой кислоты
- НКЭ – нефтекислотные эмульсии
- ОПЗ – обработка призабойной зоны
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПЗП – призабойная зона пласта
- РУО – раствор на углеводородной основе
- СКО – солянокислотная обработка
- $T_{\text{кип}}$ – температура кипения
- ТЭТК – триэфир триэтаноламина и тридекановой кислоты
- ЭЦН – электрический центробежный насос

ВВЕДЕНИЕ

Буровые промывочные растворы имеют важное значение при освоении скважины. Эффективность буровых процессов и срок службы скважины зависит от способности буровых растворов выполнять свои основные функции в различных геологических и технических условиях. Создание прочного и долговечного канала, который связывает поверхность с продуктивным горизонтом является важнейшим результатом процесса бурения скважин на нефтегазоносных площадях [1].

При проведении процесса бурения скважин в условиях высоких температур и неустойчивости пород, а также с целью сохранения естественной пористости и проницаемости продуктивных пластов при их первичном вскрытии чаще всего применяют буровые растворы на углеводородной основе [2].

Один из способов улучшения рецептур растворов обратных эмульсий для бурения скважин – добавление гидрофобных эмульгаторов. На сегодняшний день в Российской Федерации наряду с зарубежными реагентами, используемых в качестве эмульгаторов обратных эмульсий на рынке широко распространены продукты отечественного производства [3]. Учитывая постоянно изменяющиеся требования к технологическим параметрам буровых растворов на основе инвертных эмульсий, разработка принципиально новых эмульгирующих агентов и улучшение свойств применяемых в промышленности эмульгаторов являются весьма актуальной научно-технической задачей.

Исходя из этого, целями настоящей работы являлись синтез эмульгаторов на основе этаноламинов и жирных кислот с длиной углеводородного радикала $C_{11}-C_{18}$ и исследование свойств обратных эмульсий в их присутствии.

Задачи работы заключались в следующем:

- 1) синтез и идентификация производных этаноламинов и жирных кислот с различной длиной углеводородного радикала;

- 2) определение поверхностной активности продуктов синтеза;
- 3) определение электростабильности и реологических свойств стабильных эмульсий в присутствии производных этаноламинов и жирных кислот, а также их смесей.
- 4) Выбор оптимального продукта в качестве эмульгатора для буровых растворов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Эмульсии

Эмульсии – дисперсная система, термодинамически неустойчивая, образованная двумя или более жидкостями нерастворимыми или слаборастворимыми друг в друге, распределенных одна в другой в виде мельчайших капель [4].

Дисперсионной средой называется непрерывная жидкость эмульсии, в составе которой в виде мелких капель распределена другая жидкость. А дисперсная фаза – жидкость, взвешенная в виде глобул в дисперсионной среде [6].

Дисперсность данных систем представлена значениями от 0,001 мкм до 0,1 мкм [7].

В зависимости от полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды могут быть эмульсии I рода и II рода. Эмульсии I рода или прямые эмульсии — это дисперсии масла в воде (типа М/В). В прямых эмульсиях масло выполняет роль раздробленной фазы. Эмульсии II рода или обратные эмульсии— это дисперсии воды в масле (типа В/М), в них глобулы воды равномерно распределены в масле (рис.1) [5].

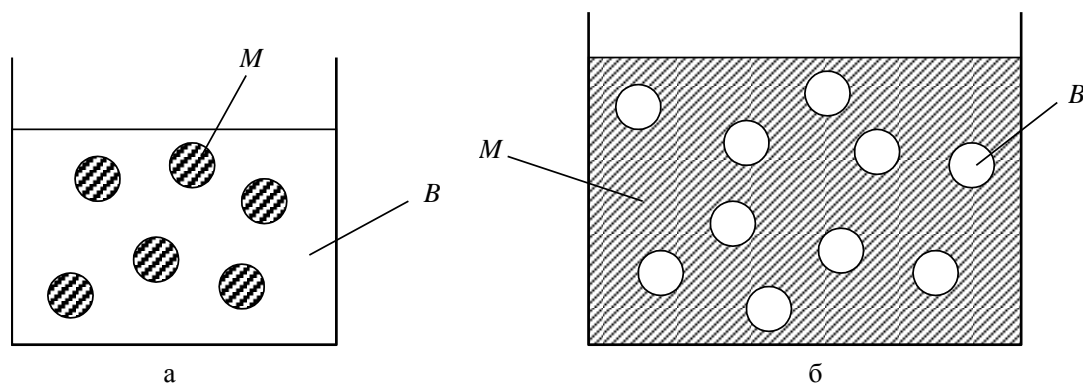


Рис. 1. Типы эмульсий: *a* – прямая, масло в воде (М/В); *б* – обратная, вода в масле (В/М).

Множественные эмульсии представляют собой эмульсию одного рода, в которой диспергирована эмульсия противоположного вида с сохранением

дисперсности. Стабильность и свойства множественных эмульсий определяются теми же факторами, что и обычных [6].

Эмульсии можно классифицировать на лиофильные и лиофобные. Если взаимодействие реагента происходит с масляной фазой, то эмульсию I рода можно отнести к гидрофильным. А эмульсии II рода представляют собой гидрофобные.

При использовании эмульгаторов, обладающих гидрофобными свойствами в процессе механического диспергирования дисперсной фазы и дисперсионной среды возможно получение гидрофобных эмульсий. Применение данного эмульгирующего агента во время приготовления гидрофобных эмульсий приводит к снижению значения поверхностного натяжения масла на границе раздела фаз (углеводородная фаза - водная фаза) и способствует формированию сплошной масляной фазы.

В то же время, молекулы эмульгатора способствуют увеличению значения поверхностного натяжения воды, что при перемешивании (электромагнитным полем, механическом, ультразвуком) приводит к ее переходу из сплошной фазы в дисперсную в виде глобул сферической формы.

Свободная поверхностная энергия капли сферической формы по сравнению со свободной поверхностной энергией частиц других форм является минимальной.

Эмульгаторы, способствующие образованию стабильных эмульсий типа м/в называются гидрофильными. Такие реагенты адсорбируются на границе поверхности раздела фаз способствуя снижению поверхностного натяжения воды что приводит к её удержанию в непрерывном виде и обеспечивают свойства дисперсной среды. Наряду с этим, добавка молекул поверхностно-активных веществ увеличивает свободную поверхностную энергию масла, в связи с этим при диспергировании эмульсии масло образует частицы сферической формы [8].

В зависимости от объемной доли дисперсной фазы (C_d) эмульсии делятся на следующие классы [9]:

- высококонцентрированные (желатинированные) ($C_d > 74\%$);
- концентрированные ($C_d \leq 74\%$);
- разбавленные ($C_d \leq 0,1\%$).

Схема размещения глобул в данных классах эмульсий представлено на рис. 2.

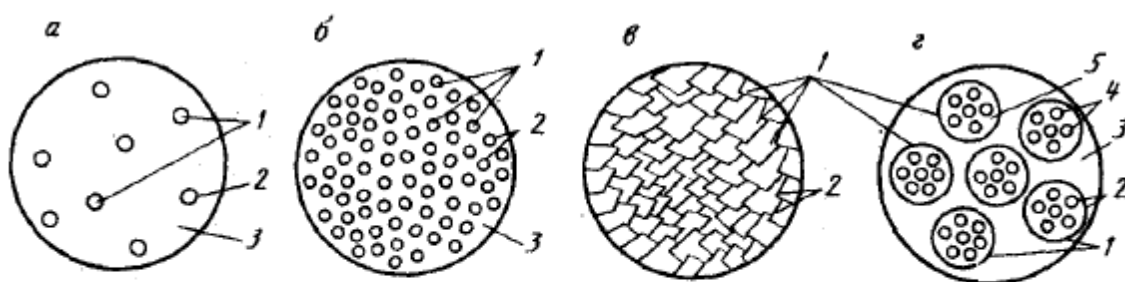


Рис. 2. Распределение глобул в разбавленной (а), концентрированной (б), высококонцентрированной (в) и множественной (г) обратных эмульсиях: 1 – глобулы водной фазы; 2 – адсорбционно-сольватный слой ПАВ; 3 – углеводородная среда; 4 – глобулы углеводородной фазы; 5 – водная среда.

Нерастворимость в воде и неограниченная растворимость в масле, увеличение вязкости при дополнительном диспергировании в ней воды, а также смачивание гидрофобной поверхности характеризуют стабильность обратной эмульсии. Данные свойства обратных эмульсий определяют в лабораторных и промышленных условиях при отсутствии специального оборудования [10].

Объемная структура эмульсий - важное технологическое свойство, позволяющее снижать их проникновение в пласт и удерживать мелкодисперсные твердые частицы во взвешенном состоянии [6].

Важнейшим фактором применимости эмульсий является устойчивость, которая определяет время их жизни. Особенность данного фактора заключается в аналогичности агрегатного состояния двух смежных фаз [5].

При получении эмульсий в исследовательской практике необходимо контролировать значения ряда их параметров, облегчающих поиск

необходимого состава системы, позволяющих оценивать эффективность используемого эмульгатора и их смесей, и оценивать диапазон применения эмульсий [6].

1.1.1 Обратные эмульсии

Для упрощения процесса образования эмульсий типа В/М следует проводить постепенный ввод дисперсной фазы в дисперсионную среду с предварительно растворенным в ней эмульгирующим агентом или их смесей. При возможности химического образования эмульгатора *in situ* следует отдавать предпочтение этому методу [12].

Один из важнейших параметров обратных эмульсий – это вязкость.

Концентрированные эмульсии II рода не подчиняются закону Ньютона (1.1), так как характеризуются неньютоновским течением:

$$\eta = \tau / \gamma \quad (1.1)$$

где η – вязкость системы; τ – напряжение сдвига; γ – скорость сдвига [6].

Дисперсные системы обладают нелинейной зависимостью скорости сдвига от напряжения сдвига. Реологические параметры эмульсий зависят от скорости сдвига или напряжения сдвига, температуры и давления, а также от скорости деформации сдвига и конструктивных особенностей прибора [13].

Вязкость в таких системах является функцией скорости деформации в законе Ньютона. Реологические свойства таких систем, как правило, рассчитывают по уравнению Шведова-Бингама (1.2):

$$\eta_{пл} = (\tau - \tau_0) / \gamma \quad (1.2)$$

где $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость; τ_0 – структурная составляющая вязкости, которая учитывает сопротивление, обусловленное наличием прочности [6].

Индуктируемое напряжение сдвига определяется по формуле (1.3):

$$\tau = F / A \quad (1.3)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; F – сила, Н; A – площадь границы раздела, м².

Характер полойного распределения скоростей в жидкости обусловлено параметром напряжения сдвига. На границе «жидкость - движущая плоскость» скорость течения $v_{\text{макс}}$ максимальна.

Минимальная скорость течения $v_{\text{мин}}=0$ достигается при увеличении расстояния y между жидкостью и плоскостью. При скольжении одного слоя (толщина $\rightarrow 0$) жидкости по другому наблюдается ламинарное течение. Скоростью сдвига называют градиент скорости поперек зазора, которая математически выражается (1.4):

$$\gamma = dv/dy \quad (1.4)$$

где dv – градиент скорости, м/с; dy – расстояние до подвижной плоскости, м [14].

Параметр, позволяющий охарактеризовать агрегативную устойчивость эмульсий (величину напряжения электрического пробоя системы) называется электростабильностью. Он зависит от прочности и расстояния между межфазными адсорбционными слоями вокруг молекул водной фазы. Исходя из этого электростабильность можно использовать при изучении зависимости стабильности систем от концентрации применяемого эмульгатора и времени их диспергирования [6].

От соотношения водной и углеводородной фаз зависят большинство важнейших технологических параметров обратных эмульсий. Существенное влияние на свойства инвертных эмульсий оказывает природа, входящих в ее состав водной фазы, углеводородной и эмульгирующего агента [15].

Применение обратных эмульсий в технологических процессах добычи нефти подразумевает значительное воздействие на них высоких температур и давлений. Таким образом, термическое воздействие на стабильные обратные эмульсии позволяет достаточно быстро провести оценку их агрегативной устойчивости, что часто является затруднительным в нормальных условиях [6].

1.1.2 Получение эмульсий

Термодинамическое устойчивое состояние двух жидкостей, несмешивающихся друг с другом отвечает минимуму свободной поверхностной энергии, при этом более тяжелая жидкость находится под более легкой жидкостью [16]. Существуют два основных метода получения эмульсий: первый метод основан на выращивании глобул из малых центров каплеобразования, второй метод заключается в дроблении крупных капель [17]. Также существует самопроизвольное эмульгирование, которое происходит без затрат энергии извне [18].

Конденсационный метод широко применяют для получения аэрозолей.

Было установлено, что введение очень мелких частиц в пересыщенный пар при одинаковых условиях роста капель со временем приводит к их равным размерам. Оседание подобных аэрозолей в жидкости способствует образованию стабильных эмульсионных систем [17].

Наиболее легкий способ приготовления заключается при воздействии на систему внешней силы. Существует три дисперсионных метода: смешения, гомогенизации и коллоидной мельницы.

Установлено, что в лабораторных условиях получение эмульсии возможно при прерывистом встряхивании пробирки с постоянными интервалами между толчками. Данный метод прерывистого встряхивания не подходит для получения эмульсий в промышленных масштабах, несмотря на то, что он достаточно легок для теоретических анализов.

Принцип образования эмульсий при помощи смесителей показан на рис. 3.

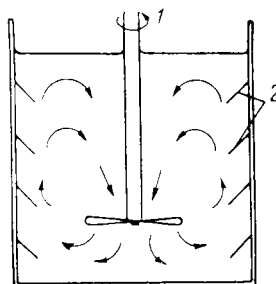


Рис. 3. Схема движения жидкости в сосуде с пропеллерной мешалкой.

Мешалка, вращаясь в сосуде, приводит жидкость в движение. Молекулы жидкости получают импульсы в вертикальном и горизонтальном направлениях, что способствует диспергированию. Эффективное перемешивание происходит при турбулентном течении жидкости во всем объеме системы. Распределение частиц эмульсии по всему объему сосуда осуществляется за счет центробежных сил. Для получения маловязких и средневязких эмульсий применяют смесители с пропеллерными мешалками. Диаметр глобул в таких эмульсиях составляет порядка 5 мкм.

В коллоидной мельнице образование стабильной эмульсии происходит при пропускании жидкой фазы в узкий зазор между ротором, который вращается с высокой скоростью, и невращающимся статором. Из-за высокой скорости и небольшого зазора возникают значительные касательные напряжения, которые в сочетании с центробежными силами обеспесивают практически мгновенный разрыв жидкой струи на глобулы.

Гомогенизаторы – это установка для смешения жидкости при пропускании ее под высоким давлением через малые отверстия. Они используются для приготовления эмульсий с размерами глобул 1 мкм и менее [17].

Наряду с описанными выше методами эмульсии получают при помощи звука, ультразвука и электрического тока [19].

1.2 Поверхностно-активные вещества

Поверхностно-активные вещества обладают способностью адсорбироваться на поверхностях и границах раздела фаз. Важным признаком адсорбции ПАВ является снижение поверхностного натяжения на межфазной границе.

Стремление поверхностно-активных веществ накапливаться на границах раздела фаз является их одним из основных свойств [20].

С помощью природы углеводородного радикала можно оценить состояние адсорбционного слоя. Увеличение числа метиленовых звеньев

упрочняет слой до конденсированного состояния. Степень конденсации слоя непосредственно зависит от агрегатного состояния ПАВ [21].

Исходя из экспериментальных данных выявлена зависимость свойств обратных эмульсий от молекулярной массы алифатических углеводородов (C₈-C₁₄). В данном случае к основным свойствам системы относят: реологические параметры, агрегативную устойчивость, время жизни капель эмульсии на границе ее фаз [22].

Одним из важнейших условий получения стабильных эмульсий является насыщение межфазной границы поверхностно-активными компонентами вследствие снижения поверхностного натяжения [23].

По характеру адсорбции и механизму получения стабильных дисперсных систем ПАВ подразделяют на два класса.

Первый класс включает низкомолекулярные соединения дифильного характера, имеющие гидрофильную «голову» (одну или несколько полярных групп, например, -ОН, -COОН, -SO₃H, -OSO₃H, -COOMe, -N⁺(CH₃)₃I⁻, -NH₂) и гидрофобный «хвост» (алифатическую цепь, иногда включающую и ароматическую группу). Поверхностно-активные вещества данного класса применяются в качестве смачивателей, солюбилизаторов, эмульгаторов, моющих агентов и пенообразователей.

В соответствии с особенностями строения молекул, ПАВ данного класса подразделяют на три основные группы:

- анионоактивные (соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты);
- катионоактивные (четвертичные аммониевые основания, соли аминов);
- неионогенные (спирты, эфиры).

Второй класс содержит высокомолекулярные соединения, с чередующимися гидрофобными и гидрофильными группами, распределенными равномерно по всей длине полимерной цепи. Примерами высокомолекулярных ПАВ служат желатин, поливиниловые спирты, полиакриламид, казеин [24]

Поверхностно-активные вещества, применяемые в качестве эмульгаторов обратных эмульсий, характеризуются наличием функциональных групп: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}$ и неразветвленного гидрофобного радикала.

При этом свободная энергия взаимодействия молекул ПАВ с углеводородной фазой стремится к минимуму, а с водной – к максимуму. Это позволяет обеспечить оптимальные значения межфазного натяжения и адсорбции ПАВ и его удержания в адсорбционном слое [6].

По своей поверхностной активности ПАВ с одинаковой длиной радикала и различными полярными группами на межфазной границе углерод - вода располагаются в ряд: $\text{OH} > \text{COOH} > \text{NH}_2 > \text{COOR} > \text{I} = \text{Cl}$, который практически совпадает по силе адгезии данных групп к воде [25].

Применение в качестве стабилизатора системы одного класса ПАВ менее эффективно, по сравнению с использованием смеси ПАВ различных классов [6].

J.H. Schulman и E.G. Cockbain показали, что использование двух ПАВ: водо- и маслорастворимого в определенных соотношениях способствует получению более стабильных эмульсий, чем при их индивидуальном применении, вследствие образования ассоциативного адсорбционно-сольватного слоя и существенного снижения межфазного натяжения до десятых долей мН/м [26].

1.2.1 Характеристика ПАВ

В. Гриффином в 50-х годах введен метод подбора одного или смеси нескольких эмульгирующих агентов для стабилизации определенного типа эмульсий, так называемый метод гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ).

Сущность данного полуэмпирического метода расчета в том, что молекула ПАВ содержит гидрофильную и гидрофобную часть. Относительное содержание данных групп и их строение оказывают значительное влияние на процесс эмульгирования. За счет значений ГЛБ

можно спрогнозировать тип образующейся эмульсии. Данный метод не позволяет оценить эффективность эмульгирования и стабильность систем [6].

ГЛБ является количественной характеристикой адсорбционной способности ПАВ и характеризуют соотношение гидрофильных и липофильных свойств полярной группы и углеводородного радикала, зависящими от его размера, соответственно. Сравнение способностей ПАВ различных классов к образованию мицелл и стабилизации эмульсий определяет значения чисел ГЛБ.

В методе Гриффина условно выбраны значения ГЛБ для олеата натрия – 18, триэтаноламина – 12, олеиновой кислоты – 1. Чем выше гидрофильность, тем больше число ГЛБ [27].

Методика определения чисел ГЛБ заключается в приготовлении эмульсий на основе воды и стандартного масла из смесей ПАВ в качестве эмульгаторов с известным и неизвестным числом ГЛБ.

Полученные при этом стабильные системы выдерживают в течение одних суток. Далее выявляют наиболее устойчивую систему или фиксируют обращение фаз эмульсии и производят расчет ГЛБ исследуемого ПАВ, считая это свойство аддитивным, по формуле (1.5):

$$\text{ГЛБ}_{\text{см}} = \frac{W_A \text{ГЛБ}_A + W_B \text{ГЛБ}_B}{W_A + W_B} \quad (1.5)$$

где $\text{ГЛБ}_{\text{см}}$ – число ГЛБ смеси ПАВ, обеспечивающее получение устойчивой эмульсии стандартного масла; W_A – количество эмульгатора А с известным ГЛБ_A ; W_B – количество эмульгатора В с неизвестным ГЛБ_B .

Работами Девиса установлена количественная зависимость ГЛБ от состава и структуры поверхностно-активных веществ. Каждая структурная единица вносит свой вклад в значение ГЛБ. Числа ГЛБ по Гриффину составляют:

- для гидрофильных групп
-COOK – 21.1; -COONa – 19.1; -COOH – 2.4; -OH – 1.9; =O – 1.3
- для гидрофобных групп

=CH-, -CH₂-, -CH₃, =C= -0.475

На основании этих данных числа ГЛБ можно рассчитать в соответствии с уравнением 1.6

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \Sigma (\text{ГЛБ})_{\text{Г}} - \Sigma (\text{ГЛБ})_{\text{Л}} \quad (1.6)$$

где $\Sigma (\text{ГЛБ})_{\text{Г}}$ – сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных групп; $\Sigma (\text{ГЛБ})_{\text{Л}}$ – сумма чисел ГЛБ всех липофильных групп [27].

При практических исследованиях качество ПАВ оценивают по гидрофильно-липофильному балансу. Стабильные прямые эмульсии образуются в присутствии ПАВ с числами ГЛБ от 10 до 16, обратные – от 3 до 5; при ГЛБ 7÷8 наблюдается обращение фаз (прямая эмульсия переходит в обратную); для ПАВ, обладающих смачивающими свойствами ГЛБ равен 7÷9; для моющих средств – от 13 до 15 и для солюбилизаторов в водных растворах - 15÷16 [27].

Образование мицелл молекулами поверхностно-активных веществ является основной характеристикой ПАВ. Процесс образования агрегатов-мицелл часто рассматривают как альтернативный вариант адсорбции на границах раздела, который обеспечивает отсутствие взаимодействия гидрофобных групп с водной фазой, следствием чего является снижение свободной энергии системы. Учитывая, что свойства ПАВ зависят от формы существования в системе (мицеллярной или молекулярной) – это является очень важным фактором [20].

Наиболее существенное снижение значений σ соответствует полному насыщению молекулами ПАВ адсорбционного слоя. Чтобы стабилизировать эмульсию II рода необходимо максимально конденсировать адсорбционный слой путем сокращения дисперсионного взаимодействия гидрофобных радикалов и минимальной площади полярной группы.

Признаком нестабильности эмульсии В/М для конкретного ПАВ является очень низкое межфазное натяжение на границе «дистиллированная вода – раствор ПАВ в органической фазе» [11]. Поскольку ПАВ может обладать недостаточно развитым радикалом, например, низшие спирты, или

вступать в химическое взаимодействие с таким изменением структуры, которое переводит его из маслорастворимого состояния в водорастворимое с потерей стабилизирующей способности и быстрой коалесценцией образовавшихся глобул, даже мельчайших размеров [28].

При незначительных концентрациях ПАВ в воде начинается процесс мицеллообразования, что соответствует критической концентрации мицеллообразования – наиболее важной характеристике поверхностно-активных веществ [20].

На величину ККМ в водных системах влияет относительная молекулярная масса углеводородной цепи, а в углеводородных средах – гидрофильной. С возрастанием значений относительной молекулярной массы величина ККМ уменьшается. Существенно влияет на этот показатель температура, с повышением которой увеличивается ККМ [29].

1.2.2 Эмульгирующая способность ПАВ

Одна из важных проблем получения и использования эмульсий – обеспечить их устойчивость во времени, т.е. стабилизировать. Из-за термодинамической неустойчивости эмульсии разрушаются благодаря стремлению капель диспергированной жидкости к слиянию. Такое слияние (коалесценция) в пределе приводит к полному расслаиванию двухфазной системы. Получение устойчивых эмульсий возможно в присутствии специальных стабилизирующих веществ, называемых эмульгаторами. Они образуют на поверхности капель диспергированного вещества адсорбционные защитные пленки, препятствующие коалесценции [30].

Наиболее универсальными эмульгаторами обратных эмульсий являются ПАВ на основе соединений азота (эферы аминспиртов и жирных кислот, амиды, полиамиды и др.) [31].

В зависимости от типа взаимодействия с фазой эмульгаторы делят на гидрофильные и гидрофобные, что обуславливает тип эмульсии и ее стабильность.

ПАВ на основе солей щелочных металлов жирных кислот, как правило, хорошо растворимы в воде и хуже в углеводородах, поэтому являются эмульгаторами прямых эмульсий (рис. 4, а). На наружной поверхности капле органической фазы располагаются полярные радикалы адсорбционного слоя ПАВ препятствуя их коалесценции. В обратных эмульсиях такие вещества адсорбируются на внутренней стороне капле водной фазы (рис. 4, б). Такой адсорбционный слой не может препятствовать слипанию. Следовательно, маслорастворимые ПАВ являются наиболее эффективными стабилизаторами обратных эмульсий [5].

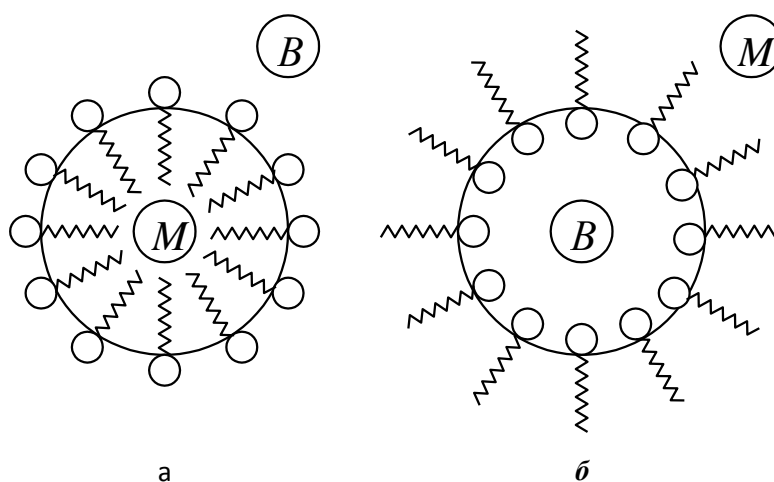


Рис. 4. Адсорбция молекул ПАВ в прямых М/В – (а); обратных В/М – (б) эмульсиях.

Эмульгирующие агенты способствуют разрыву поверхности, появлению капле, что оказывает более существенное влияние на межфазное натяжение и менее значительное на вязкость. При введении эмульгатора межфазное натяжение резко снижается, с ростом концентрации σ стремится к минимальному значению. Последующее увеличение его концентрации выше оптимальной величины уже не улучшает стабильность эмульсии и не дает более мелких капле, не приводит к еще более существенному снижению значения σ . Таким образом, эффективное эмульгирование может быть обусловлено минимально достигнутой величиной σ [17].

Основные требования к эмульгаторам:

- уменьшение поверхностного натяжения до 5 мН/м для эмульсий, которые приготавливаются перемешиванием, и до 0.5 мН/м для эмульсий, не требующих интенсивного перемешивания;
- достаточно быстрое адсорбирование на каплях, создавая тонкий слой, не изменяющийся при столкновениях капель и препятствующий коагуляции и коалесценции;
- наличие специфической молекулярной структуры с полярными и неполярными группами;
- хорошее растворение в дисперсионной среде;
- создание в эмульсии определенного электрокинетического потенциала;
- влияние на вязкость эмульсии;
- проявление эмульгирующих свойств даже при малых количествах;
- дешевизна;
- безопасные в обращении и нетоксичные [32].

1.3 ПАВ в процессах добычи нефти

1.3.1 Применение ПАВ в технологиях заканчивания скважин

Основной причиной кольматации коллекторов нефти считают последовательное попадание в пласт различных технологических жидкостей на водной основе – фильтратов тампонажного, бурового растворов и жидкости перфорации [33]. Этот процесс может быть обусловлен перепадом давления «пласт-скважина» и действием капиллярного давления гидрофильных поровых каналов.

Попавший за счет капиллярного давления в пористую среду фильтрат блокирует часть порового пространства, снижая его проницаемость. Дополнительное препятствие движению пластового флюида могут создавать самопроизвольно образующиеся водонефтяные эмульсии.

Чтобы обеспечить улучшение условий фильтрации нефти и облегчить вынос продуктов проникновения из ПЗП требуется снижение влияния капиллярного давления.

При заканчивании скважин на этапах первичного и вторичного вскрытия пластов наиболее широкое распространение получили технологические жидкости на водной основе. За счет введения в их состав неионных и анионных поверхностно-активных веществ минимизируется их отрицательное воздействие на коллекторские свойства нефтеносного пласта, зачастую в этой роли выступают катионные ПАВ [33].

1.3.2 Применение ПАВ как ингибиторов парафиноотложений

Применение ингибиторов комплексного воздействия приводит к долговечному использованию промышленного оборудования, защищая от парафиноотложений.

Процесс парафиноотложения в трубопроводах можно предотвратить благодаря использованию поверхностно-активных веществ. Введение незначительных количеств ПАВ в ствол скважины позволяет блокировать образующуюся твердую фаза парафинов в объеме добываемой нефти.

Ингибиторы парафиноотложения оказывают влияние на поверхностное натяжение и смачиваемость поверхности, тем самым определяя направление поверхностных процессов [34].

1.3.3 Применение ПАВ в процессах повышения нефтеотдачи

На сегодняшний день важнейшей проблемой нефтедобывающей промышленности является повышение коэффициента нефтеотдачи на нефтяных месторождениях. В первую очередь это актуально для месторождений нефти высокой вязкости, обладающими значительными запасами нефти. Повышение коэффициента нефтеотдачи месторождений аномальных нефтей возможно на основе улучшения их реологических свойств: снижения вязкости и предельного динамического напряжения сдвига.

Введение в нефть поверхностно-активных веществ позволяет улучшить ее реологические параметры.

Для увеличения коэффициента охвата пласта и нефтewытесняющих свойств воды в процессе заводнения используют ПАВ, в результате нефть, несвязанной с твердой поверхностью породы переходит в свободное состояние в поровом пространстве [35].

Широкое применение в нефтяной и газовой промышленности находят вязкоупругие системы. Их получают путем добавления незначительных концентраций вязкоупругих ПАВ, тем самым образуя неньютоновские растворы со значительной вязкостью. Такие жидкости используются при проведении капитального и подземного ремонта скважин, в процессах бурения, СКО, ГРП и водоизоляции [36].

1.3.4 Применение ПАВ в качестве эмульгаторов

Еще одной из самых распространенных областей применения синтетических поверхностно-активных веществ являются эмульгаторы. Продукт реакции моноэтаноламина и жирных кислот является превосходным эмульгатором для всех типов масел. Сульфонаты, полученные в процессах нефтепереработки, в качестве побочных продуктов являются одним из распространённых классов поверхностно-активных веществ. Они нашли широкое применение в качестве смачивающих агентов, антикоррозионных добавок и эмульгаторов [37].

1.4 Способы синтеза ПАВ-эмульгаторов

Синтез этаноламидов жирных кислот и этаноламина осуществляется двумя основными группами методов. Первая группа заключается в проведении реакций взаимодействия этаноламинов с свободными жирными кислотами при повышенных температурах.

Основным недостатком таких реакций является отсутствие полной конверсии реагентов, вступающих в реакцию. При этом происходит образование лишь равновесной смеси продуктов реакции и реагентов, вступающих в реакцию.

Аммонолиз этаноламинами триглицеридов жирных кислот относится ко второй группе. Основная особенность данной группы реакций - не выделение глицерина из полученной смеси продуктов и исходных веществ [38].

1.4.1 Синтез моноэтаноламидов с использованием жирных кислот

В 0,04 дм³ метилового спирта растворяют 0,05 моль жирной кислоты. Затем в реакционную колбу в качестве катализатора вводят 1,5 см³ концентрированной серной кислоты. Полученную смесь доводят до температуры кипения и кипятят в течение 5 часов в присутствии обратного холодильника. Далее реакционную смесь охлаждают и проводят отгонку оставшегося метанолового спирта с использованием роторного испарителя. Следующим этапом отмывают реакционную смесь от серной кислоты дистиллированной водой до pH=7, экстрагируют полученный продукт синтеза диэтиловым эфиром 2 раза. Затем экстракт выдерживают в течении 24 часов над хлоридом кальция, фильтруют и отгоняют диэтиловый эфир на роторном испарителе.

В колбу помещают 0,005 кг полученного метилового эфира жирной кислоты и 1,05-1,30 см³ моноэтаноламина, содержащего 5,0% алкоголята натрия (0,08 г металлического натрия добавляют к 15,5 см³ моноэтаноламина и после окончания выделения водорода охлаждают). Затем в течение 0,5 часа медленно нагревают, дожидаясь прекращения выделения метанола, присоединяют обратный холодильник и продолжают реакцию при 130-150°C в течение трех часов. Завершающей стадией процесса полученные продукты реакции охлаждают и извлекают из реакционной колбы [39].

1.4.2 Синтез моноэтаноламидов с использованием растительных масел (триглицеридов)

Синтез проводят путем смешивания 55,0 г растительного масла и 15,0 см³ моноэтаноламина, содержащего 5,0% алкоголята натрия. Нагретую до 100-150°C смесь перемешивают в сосуде 7-10 мин, добиваясь полной

гомогенизации. Затвердевание смеси происходит в процессе охлаждения [39].

1.4.3 Синтез производных кислот дистиллята таллового масла и этаноламинов

В реактор объемом 0,5 дм³, снабженный градуированной насадкой Дина – Старка на 0,01 дм³, обратным холодильником и термометром помещают предварительно рассчитанный объем ДТМ и соответствующего этаноламина. Тoluол вводят в количестве примерно трети от общего объема ДТМ и этаноламина. В качестве катализатора используют концентрированную серную кислоту в количестве трех-четырех капель. Колбу с исходными соединениями постепенно нагревают до достижения кипения. В процессе реакции выделяется водно-толуольная смесь, которая постоянно выводится из реакционной колбы. Азеотроп поступает в насадку Дина – Старка, в которой он разделяется на воду и толуол, при этом вода находится в нижней части насадки, а толуол постоянно перетекает в реакционную смесь. После полного выделения рассчитанного количества воды, завершают реакционный процесс. Тoluол отгоняют с помощью роторного испарителя под вакуумом.

Расчет количества вещества ДТМ проводят по количеству содержащихся в нем карбоксильных групп, которые рассчитывают путем определения кислотного числа [38].

1.5 Применение обратных эмульсий в нефтедобыче

Широко применяемыми на практике и эффективными технологическими жидкостями являются составы на углеводородной основе – известково-битумные растворы (ИБР) и обратные эмульсии. Сложность состава и приготовления ИБР значительно ограничивают область их применения лишь для первичного вскрытия высокотемпературных продуктивных пластов. Свойства обратных эмульсий обеспечивают широкий

диапазон их практического использования для применения в различных процессах добычи нефти.

Успешность использования обратных эмульсий обусловлена их способностью к сохранению, восстановлению и повышению естественных коллекторских свойств пласта, широким диапазоном плотности, структурно-реологических, фильтрационных и других технологических свойств, а также доступностью составляющих компонентов.

Расширение применения обратных эмульсий в бурении и нефтепромысловой практике обеспечивает рост качественных и количественных показателей [6].

1.5.1 Технологическая жидкость для освоения скважин

Зона проникновения фильтратов буровых растворов на водной основе характеризуется многочисленными поверхностями раздела фаз и развитием в ней гидратационных процессов и капиллярных концевых эффектов, препятствующих продвижению нефти в скважину на стадии вызова притока и последующей эксплуатации.

В результате продвижения воды в глубь пласта происходит доотмыв поверхности породы от углеводородов, что вызывает её инверсию и изменение направления вектора капиллярных сил в пристволенной зоне пласта.

Увеличение насыщенности прискважинной зоны пласта углеводородной фазой приводит к снижению капиллярных концевых эффектов.

Существует технологическая схема заканчивания скважин, предусматривающая применение углеводородных растворов ПАВ на стадии ввода скважин из бурения в эксплуатацию. Разработанная [6] обратная эмульсия в промысловой практике получила название ТЖУ – технологическая жидкость углеводородная.

1.5.2 Технологическая жидкость для глушения скважин

Обоснованный выбор жидкости глушения повышает качество ремонтных работ в скважинах и может способствовать восстановлению проницаемости нефтяного пласта, дополнительному отбору нефти и повышению продуктивности скважины в целом.

В качестве жидкостей глушения наиболее часто применяют пластовые и подтоварные воды, водные растворы минеральных солей, глинистые растворы и полимерные системы.

Как показывает практика использование жидкостей глушения на водной основе может приводить к снижению дебитов скважин по нефти, росту обводненности добываемой продукции и длительным срокам их освоения в послеремонтный период.

При использовании обратных эмульсий в качестве жидкостей глушения происходит не только повышение продуктивности скважин, но и частичное снижение обводненности продукции за счет протекания ряда физико-химических процессов в ПЗП. Улучшение проницаемости призабойной зоны обусловлено локальным растворением и диспергированием АСПО, оттеснением воды в глубь пласта эмульсией и гидрофобизацией поверхности фильтрационных каналов эмульгатором, входящим в состав эмульсий.

Применение обратных эмульсий при глушении скважин позволяет исключить:

- расходы задавочных жидкостей в высокопроницаемых поглощающих продуктивных пластах;
- повторные ремонты скважин, связанные со сгоранием двигателей ЭЦН при освоении скважин в послеремонтный период ввиду снижения уровня жидкости в скважине ниже допустимых отметок;
- газопроявления, что обеспечивает безопасность ведения ремонтных работ без дополнительного использования нейтрализующих агентов [6].

1.5.3 Технологическая жидкость обработки призабойной зоны продуктивных пластов

Обратные эмульсии могут выполнять роль технологических жидкостей для ОПЗ пласта в условиях пластовой неоднородности. Эмульсии характеризуются регулируемыми параметрами структурно-реологических свойств, плотности и фильтрации. Фильтрат стабильных обратных эмульсий представлен в основном углеводородной средой. Обратные эмульсии, обладающие растворяющей способностью к асфальтосмолопарафиновым отложениям, и технологии ОПЗ пласта дают возможность одновременного совмещения операции текущего подземного ремонта скважин с удалением АСПО, что позволит не только сохранить, но и восстановить коллекторские свойства.

Диспергирующая способность обратных эмульсий в отношении АСПО зависит от соотношения углеводородной и водной фаз. Оптимальными растворяющими свойствами характеризуются эмульсии с соотношением фаз в/м – 40/60.

Наиболее предпочтительными углеводородными жидкостями для обратных эмульсий служат побочные продукты установки комплексной подготовки нефти с высокими растворяющими свойствами и повышенной диспергирующей способностью.

Основное преимущество эмульсий перед углеводородными растворителями – это высокие значения структурно-реологических свойств, характеризующие способность удерживать во взвешенном состоянии значительные количества диспергированных механических примесей [6].

1.5.4 Направленные кислотные обработки

Последовательное нагнетание обратной эмульсии и кислоты в условиях высокой трещиноватости карбонатного коллектора – это эффективное мероприятие по выравниванию фильтрационных свойств нефтенасыщенных интервалов пласта и интенсификации работы добывающих скважин.

Эффективность технологий возрастает при увеличении вязкости обратных эмульсий.

Эмульсия, содержащая 5-10% мелового порошка, при продавке в пласт заполняет перфорационные каналы работающих и неработающих пропластков. Закачиваемая следом обратная эмульсия проталкивает меловую эмульсию в глубь пласта и занимает ее место. В перфорационных каналах слабодренируемых пропластков остается меловая. При поступлении в пласт кислота взаимодействует с меловой эмульсией и не взаимодействует с обычной эмульсией.

Необходимое требование для качественного проведения направленной кислотной обработки – применение регламентированных по составу и структурно-реологическим свойствам обратных эмульсий для глушения, промывки скважин и блокировании трещинных зон и дренированных прослоев [6].

Нефтекислотные эмульсии применяют для глубокой транспортировки солянокислотного раствора в пласт, что обеспечивает замедление скорости его реагирования с карбонатной породой. Это грубодисперсные обратные эмульсии, в той или иной степени стабилизированные природными ПАВ, содержащимися в нефти, в зависимости от их содержания. Наличие нефтяной пленки на поверхности породы обеспечивает изолирующий эффект по ходу движения НКЭ в пласте, что приводит к замедлению скорости реакции соляной кислоты с карбонатными породами и способствует сохранению ее свойств на более значительном удалении от ствола скважины, по сравнению с обычным солянокислотным составом, особенно при высоких пластовых температурах [6].

1.6 Типы и свойства буровых растворов

Развитие технологии бурения неразрывно связано с совершенствованием буровых промывочных и тампонажных растворов,

которые представляют собой сложные полидисперсные гетерогенные системы [40].

На сегодняшний день широко применяются технологии бурения и вскрытия продуктивных пластов скважинами с большими проложениями, а также горизонтальными скважинами. Однако использование технологий горизонтального бурения ограничивается значительным рядом проблем.

Успешное решение проблем, связанных с предупреждением гидратации и потерей устойчивости терригенных пород связано с использованием буровых растворов на углеводородной основе. Также буровые растворы, имеющие структурно-реологические свойства, за счет оптимального подбора ингредиентов, обеспечивают вынос и удержание шлама из горизонтальных и сильно искривленных участков ствола скважины [41].

По общему признаку буровые растворы можно разделить на два класса: жидкости на водной и нефтяной основах. Промывочные жидкости на водной основе имеют более широкое распространение, чем на нефтяной основе, которые имеют специальное назначение [42].

Свойства буровых растворов должны обеспечивать безопасность ведения работ при высокой скорости бурения и выполнение заключительных работ по вводу скважины с максимальной продуктивностью. Для это исследуется поведение промывочной жидкости при бурении, чтобы с помощью имеющихся химических реагентов придать ей качество, требуемое условиями бурения [42].

Требования к буровым растворам

По области применения буровые растворы делятся на: буровой раствор на водной основе, буровой раствор на углеводородной основе и аэрированная вода. Тип раствора для буровых работ подбирают исходя из условий безопасности бурения, учитывая возможные осложнения и аварии. Ниже представлены общие требования к буровым растворам всех типов.

С целью обеспечения достаточной скорости буровых работ, буровой раствор должен удовлетворять следующим требованиям [43]:

- основа бурового раствора без добавления сухих реагентов должна быть маловязкой и обладать невысокими значениями поверхностного натяжения на границе с породой;
- содержание глин в сухих компонентах бурового раствора должно быть минимальным, а показатели плотности твердой фазы, средневзвешенной по объему – максимальными;
- термодинамические условия скважины не должны влиять на стабильность технологических параметров и диспергированность буровых растворов;
- буровой раствор должен быть химически совместим с породой, не допускать разбухание её глинистого материала и разрушение целостности;
- количество химических добавок в буровых растворах должно быть минимальным, чтобы обеспечивать изменение конкретного технологического параметра без влияния на другие показатели системы;
- концентрация реагентов, выполняющих роль смазочного материала не должна быть менее 10%.

Выполнение этих требований во многом зависит от геологических и технических условий бурения. А также способствует выбору бурового раствора, исключающего различные технологические осложнения и аварии в процессе бурения, и обеспечивающего достаточные скорости выполнения работ. Подбор бурового раствора в каждом случае происходит индивидуально, так как необходимо учитывать целый комплекс условий применения, начиная от квалификации персонала, выполняющего буровые работы до географического положения скважины [43].

Выполнение на практике сформулированных общих требований к буровому раствору – необходимое, но не достаточное условие для

достижения высоких показателей работы породоразрушающего инструмента и наилучших показателей бурения. Надо выполнять также общие требования к основным показателям бурового раствора: плотности, статическому напряжению сдвига, показателю фильтрации и толщине фильтрационной корки, вязкости, динамическому напряжению сдвига [44].

Плотность ρ , [кг/м³] – масса единицы объема технологической жидкости.

Статическое напряжение сдвига θ , [Па] – сопротивление раствора движению соответствует началу разрушения структуры через определенное время покоя.

Показатель фильтрации, [см³] – способность системы раствора отфильтровывать в пласт дисперсионную фазу. Определяется количеством жидкости, отфильтрованной из раствора через фильтр установленного размера под термодинамическим воздействием за фиксированное время в динамических (или статических) условиях.

Толщина фильтрационной корки, [мм] – характеризует агрегативную стабильность системы раствора и определяется величиной слоя дисперсной фазы, образовавшейся на фильтре в процессе замера показателя фильтрации.

Условная вязкость, [с] – величина, измеряемая временем истечения определенного объема раствора через капилляр.

Пластическая вязкость P_v , [Па·с] – расчетная величина, определяющая угол наклона кривой на графике зависимости напряжение сдвига от скорости сдвига.

Динамическое напряжение сдвига τ_0 , [Па] – прочностное сопротивление раствора при его движении [20].

Электростабильность E , [В] – величина, которая определяется напряжением пробоя в момент разряд тока между двумя параллельно расположенными электродами и косвенно характеризует стабильность буровых растворов на углеводородной основе [43].

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

- 1) Толуол, чда (ГОСТ 5789-78);
- 2) Жирные кислоты:
 - Ундекановая, ч (ТУ 6-09-18-53-79);
 - Тридекановая, ч (ТУ 6-09-18-55-79);
 - Пентадекановая, ч (ТУ 6-09-18-16-76);
 - Октадекановая, ч (ГОСТ 9419-78).
- 3) Моноэтаноламин, ч (ТУ 2423-002-78722668-2010);
- 4) Триэтаноламин, ч (ТУ 2423-168-00203335-2007);
- 5) Серная кислота, хч (ГОСТ 4204-77);
- 6) Дизельное топливо (ГОСТ 305-2013);
- 7) Хлорид кальция обезвоженный, ч (ТУ 6-09-4711-81);
- 8) VersaMod – модификатор вязкостных характеристик буровых растворов на углеводородной основе, способствующий увеличению вязкости на минимальных скоростях сдвига, а также удерживанию шлама.
- 9) Органофильная глина VG+;
- 10) Оксид кальция, ч (ГОСТ 8677-76);
- 11) VersaTrol – мелкодисперсный асфальтит, понижающий фильтрацию и водоотдачу при сложных геологотехнических условиях.
- 12) Карбонат кальция, ч (ГОСТ 4530-76).

2.2 Оборудование и методы исследования

Температуру плавления определяли на «Цифровом приборе для определения точки плавления SMP10».

Показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-454Б2М.

ИК-спектры синтезируемых соединений регистрировали с использованием ИК Фурье-спектрометра «ФСМ 1201». В зависимости от агрегатного состояния полученного соединения анализ проводился в его тонком слое или в таблетке бромида калия.

С помощью хроматографа марки «Trace GC Ultra» с масс-селективным детектором DSQ II проводили идентификацию моноэтаноламидов жирных кислот. Режим анализа заключался в электронной ионизации при 70 эВ на колонке марки Thermo TR-5 MS (кварцевая, капиллярная). Параметры колонки: $l = 30$ м, $d_{\text{внутр}} = 0,25$ мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Ввод пробы осуществлялся с помощью режима ввода Split. Скорость сброса газа-носителя 10 мл/мин. Скорость гелия – 1,0 мл/мин.

- $T_{\text{испарителя}} - 270^{\circ}\text{C}$;
- $T_{\text{переходной камеры}} - 300^{\circ}\text{C}$;
- $T_{\text{квадруполя}} - 200^{\circ}\text{C}$;

Диапазон изменения температуры термостата колонки составляла: 150 - 270°C при задержке в течение двух минут (скорость нагрева 20°C в минуту). Суммарное время идентификации составляло 18 минут. Объем исследованного соединения 1 мкл. Хроматограммы регистрировались по полному ионному току, диапазон сканирования масс 50-900 а.е.м.

Определение межфазного натяжения проводили на тензиометре «Krüss K20» методом пластинки Вильгельми.

Приготовление обратных эмульсий осуществляли при помощи высокооборотистой лабораторной мешалки «Hamilton Beach». Электростабильность систем измеряли на приборе «OFITE 131-50». Реологические параметры определяли на ротационном вискозиметре высокого давления и высокой температуры «Chandler 5550».

2.3 Очистка исходных веществ

Обезвоживание толуола проводили в ходе простой перегонки над хлоридом кальция, собирая фракцию с $T_{\text{кип}} 84,1^{\circ}\text{C}$.

Обезвоживание хлорида кальция проводили путем прокаливания в сушильном шкафу при 200°C в течение 2 часов.

Моноэтаноламин и триэтаноламин использовали свежеперегнанными.

2.4 Методика синтеза эмульгаторов

В реактор (круглодонная трехгорлая колба) объемом 0,25 дм³, в присутствии насадки Дина – Старка на 0,01 дм³ и обратным холодильником с погружным термометром помещали расчетное количество жирной кислоты и соответствующего этаноламина. Толуол вводили в количестве приблизительно третью часть от общего объема исходных соединений. В качестве катализатора использовали серную кислоту (концентрированную) в количестве 3–4 капель. Колбу с исходными соединениями в присутствии катализатора постепенно нагревали до достижения $T_{\text{кип}}$. В процессе реакции происходило выделение воды, которая в виде смеси с толуолом постоянно выводилась из реакционной колбы. Азеотропная смесь поступала в насадку Дина – Старка, в которой она разделялась на воду и толуол, при этом вода находилась в нижней части насадки, а толуол постоянно перетекал в реакционную смесь. После полного выделения рассчитанного количества водной фазы, завершали реакционный процесс.

На завершающей стадии толуол отгоняли с помощью вакуумной перегонки. Очистку полученных соединений проводили путем перекристаллизации в этиловом спирте [38].

2.5 Приготовление обратных эмульсий

Приготовление обратных эмульсий осуществляли при помощи высокооборотистой лабораторной мешалки со скоростью вращения 12000 об/мин при комнатной температуре. В органической фазе предварительно в течение 30 минут растворяли эмульгатор. В качестве органической фазы использовали дизельное топливо. Раствор хлорида кальция с плотностью 1,18 г/см³ выступал в роли водной фазы. Его добавляют по 5 см³ в углеводородную фазу тем самым способствуя получению дисперсной системы. Соотношение фаз (углеводород:вода) составляло 70:30. Время диспергирования системы – 4 часа.

2.6 Физико-химические параметры эмульсий

2.6.1 Определение электростабильности

В процессе приготовления эмульсий каждые 30 минут проводили измерения значений электростабильности систем при комнатной температуре. Данный параметр характеризует агрегативную устойчивость, полученных обратных эмульсий по величине напряжения пробоя. Для определения величины электростабильности используют аппарат марки OFITE 131-50 (Emulsion Stability Tester), предназначенный для повседнежного использования в полевых и лабораторных условиях. Напряжение электрического пробоя (электрическая устойчивость) – это точка, в которой система (буровой раствор) становится электропроводной.

2.6.2 Определение реологических параметров эмульсий

Для определения структурно-реологических параметров использовали портативный ротационный вискозиметр высокого давления и высокой температуры Chandler 5550. Определяли такие параметры как: динамическая вязкость и напряжение сдвига. Пластическая вязкость отображается прибором после измерений в программе или рассчитывается исходя из показаний вискозиметра (с прямыми показаниями) при 300 об/мин и 600 об/мин по формуле (2.1):

$$P_v = SS_{600} - SS_{300} \quad (2.1)$$

где P_v – пластическая вязкость, Па·с; SS_{600} – напряжение сдвига при 600 об/мин, Па; SS_{300} – напряжение сдвига при 300 об/мин, Па.

В чистую сухую чашку ротора помещали 52 см³ исследуемой жидкости, с помощью программного обеспечения устанавливали необходимую температуру испытания. Измерения проводились при температурах 25 и 70°C на различных скоростях сдвига (5,1; 10,2; 51; 102; 170; 340; 511 с⁻¹).

Вискозиметр модели Chandler 5550 измеряет угол закручивания внутреннего цилиндра создаваемый тестируемой жидкостью, который характеризует её вязкостные свойства [45].

Исходя из полученных данных строят графики зависимости напряжения сдвига и динамической вязкости исследуемых образцов от скорости сдвига.

2.6.3 Определение межфазного натяжения

Определение величины межфазного натяжения на границе раздела двух фаз «масло-вода» проводят с помощью тензиометра методом пластинки Вильгельми. В качестве органической фазы используют растворы синтезируемых ПАВ в дизельном топливе. Концентрация ПАВ в органической фазе составляет 3,0 %_{масс.}

Суть метода заключается в измерении силы, действующей на вертикально погруженную пластину. Когда вертикально подвешенная пластина касается межфазной поверхности жидкости, на этой пластине действует сила F , которая коррелирует с межфазным натяжением σ и краевым углом смачивания θ в соответствии со следующей формулой (2.1):

$$\sigma = F / (L \cdot \cos \theta) \quad (2.1)$$

где σ – межфазное натяжение; F – сила; L – линия смачивания; θ – краевой угол смачивания.

Линия смачивания пластинки L равна ее периметру. Для измерения силы F , пластина прикреплена к датчику силы тензиометра.

2.7 Приготовление бурового раствора

Для приготовления бурового раствора соотношение органическая фаза/водная фаза равна 70/30. В рассчитанный объем дизельного топлива добавляют модификатор реологии, органофильную глину и перемешивают в течение 1 часа высокооборотистой лабораторной мешалкой на скорости 12000 об/мин.

Затем происходит постепенный ввод расчетного количества добавок, после каждого добавления происходит перемешивание раствора в течение определенного времени. Схема добавления и время перемешивания представлена в таблице 1.

Таблица 1

Схема приготовления бурового раствора

| Название добавки | Время перемешивания, мин |
|-------------------------|--------------------------|
| Эмульгатор | 5 |
| Известь | 15 |
| Гильсонит | 15 |
| Раствор CaCl_2 | 30 |
| CaCO_3 | 15 |

Затем приготовленный раствор отстаивают сутки и перемешивают механически.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава изъята автором

ВЫВОДЫ

- 1) На основе жирных кислот $C_{11} - C_{18}$ нормального строения и моно- и триэтаноламина синтезированы и идентифицированы следующие вещества:
 - моноэтаноламиды ундекановой, тридекановой, пентадекановой и октадекановой кислот;
 - моноэфиры триэтаноламина ундекановой и октадекановой кислот;
 - триэфир триэтаноламина тридекановой кислоты.
- 2) Наибольшую поверхностную активность показали моноэтаноламид и моноэфир триэтаноламина ундекановой кислоты и триэфир триэтаноламина тридекановой кислоты (значения σ для системы «дизельное топливо-водная фаза» составляют 0,1; 0,4 и 0,5 мН/м, соответственно).
- 3) С использованием полученных веществ приготовлены обратные эмульсии с соотношением фаз вода/масло = 30/70. Установлено, что наличие добавок моноэтаноламидов жирных кислот и их смесей обеспечивает получение стабильных инвертных эмульсий (значения электростабильности 247-869 В) с удовлетворительными реологическими характеристиками. Наиболее предпочтительные реологические параметры и высокая электростабильность получены для смеси моноэтаноламида ундекановой кислоты и моноэтаноламидов тридекановой и пентадекановой кислот.
- 4) С использованием моноэтаноламида тридекановой кислоты в качестве эмульгатора приготовлен опытный образец бурового раствора на углеводородной основе. Сравнение технологических параметров полученного бурового раствора с соответствующими параметрами бурового раствора, полученного с использованием импортного эмульгатора «EZMUL», показало высокую перспективность промышленного применения реагентов такого типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рязанов, Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. - Оренбург: Летопись, 2005. – 664 с.
2. Токунов, В.И. Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы / В.И. Токунов, И.Б. Хейфец. – М.: Недра, 1983. – 167 с.
3. Drilling, completion and workover fluids [Текст]: справочник по буровым растворам: прил. к журн. «Нефтегазовые технологии» / учредитель изд-во «Топливо и энергетика». – 2008. - №11. – 63 с.
4. Сахраи Эгбаль Разработка составов и сравнительная оценка тампонирующих свойств обратных эмульсий для повышения нефтеотдачи. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. – Москва, 2005. – 24 с.
5. Зимон, А.Д. Коллоидная химия: учебно-практическое пособие / А.Д. Зимон, А.М. Евтушенко, И.Г. Крашенинникова. – М.: МГУТУ, 2004.
6. Орлов, Г.А. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче / Г.А. Орлов, М.Ш. Кендис, В.Н. Глущенко. – М.: Недра, 1991. – 224 с.
7. Гараев, Л. А. Прямые и обратные эмульсии на основе неонолов и синтанолов для повышения нефтеотдачи пластов. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. КГТУ. – Казань, 2005. – 20 с.
8. Левина Е.Ю. Использование водно-био-топливных эмульсий для улучшения эксплуатационных и экологических показателей дизельного двигателя. Дисс. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Тамбов. ФГБНУ ВНИИТиН. 2015. С. 175.
9. Фам Хоанг Кыонг Разработка состава устойчивой битумной эмульсии для селективной изоляции притока вод в добывающие скважины. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. – Москва, 2010. – 25 с.
10. Кравцов, С. А. Разработка эмульсионных буровых растворов методом механохимической активации. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн.

наук. Науч.-исслед. ин-т природ. газов и газовых технологий. – Москва, 2011. – 25 с.

11. Глущенко, В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. - 785 с.

12. Пасынский, А. Г. Коллоидная химия: учеб. пособие для вузов. – Москва: Высшая школа, 1959. – 265 с.

13. Гумеров К.О. Повышение эффективности эксплуатации скважин электроцентробежными насосами в условиях образования вязких водонефтяных эмульсий. Дисс. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Санкт-Петербург. ФГБОУ ВПО Национальный минерально-сырьевой ун-т. «Горный». 2015. С. 136.

14. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ. И.А. Лавыгина; под ред. В.Г. Куличихина. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.

15. Коростелева, А. В. Электрогидродинамическое диспергирование воды в нефтепродуктах для подготовки их к сжиганию. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. ПензГТА. – Пенза, 2012. – 22 с.

16. Верещагин, А. Л. Свойства растворов коллоидных поверхностно-активных веществ: учебно-методическое издание / А. Л. Верещагин, С. С. Балабанова. – Бийск: БТИ АлтГТУ, 2008. – 36 с.

17. Эмульсии / под ред. Ф. Шерман; пер. с англ. под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1972. – 448 с.

18. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия: учеб. для химико-технолог. вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 2004. – 445 с.

19. Гельфман, М. И. Коллоидная химия: учеб. пособие для вузов / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. – 5-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2010. – 336 с.

20. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
21. Сафронов В.Ф., Исследование поверхностных пленок на жидкости в эмульсиях типа вода/масла методом ЯМР / В.Ф. Сафронов, В.В. Анисимов, Л.А. Колонтаевская // КЖ. -1984. -Т.46. -№1. -С.152 - 155.
22. Синтез эмульгатора ЭС-2 и исследование свойств обратных эмульсий на его основе/В.Н. Глущенко, М.Ш. Кендис, Т.Е. Вакуленко, А.И. Бондаренко//Нефтепереработка и нефтехимия. -Киев: 1986. - Вып. 30. - С.44-49.
23. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Химия, 1975. – 512 с.
24. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
25. Демченко П.А. Научные основы составления композиций поверхностно - активных материалов//ЖВХО им. Д.И. Менделеева. -1966. - Т.Н. - №4. - С.381 - 387.
26. Kabalnov A.S. Coalescence in Emulsions // Modern Aspects of Emulsion Science/ Ed. by V.P. Binks. - Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998. - P. 205-260.
27. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
28. Абрамзон А.А. Некоторые зависимости коллоидных свойств от структуры поверхностно-активных веществ / А.А. Абрамзон, А.А. Новоженец, В.Д. Яковлев //ЖПХ. – 1982. – Т.55. - №11. - С. 2481-2485.
29. Токунов, В. И. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин / В. И. Токунов, А. З. Саушин. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. – 711 с.

30. Айвазов, Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции: учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1973. – 208 с.
31. Александров И.Е. Разработка и внедрение технологических жидкостей для бурения, первичного и вторичного вскрытия продуктивных пластов юрских отложений на месторождениях Западной Сибири. Дисс. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Краснодар. ОАО Науч.-произв. объединение «Бурение». 2007. С. 152.
32. Бабалян Г.А. К вопросу теории действия поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процесс освоения скважин. Вопросы технологии добычи нефти и бурения нефтяных скважин. Сб. тр. Вып. 6, Уфа, УГНТУ, с.15, 1996.
33. Деркач, С.Р. Использование ПАВ для интенсификации нефтедобычи при первичном и вторичном вскрытии пластов / С.Р. Деркач, Г.И. Берестова, Т.А. Мотылева // Вестник МГТУ. – 2010. - №4-1. – С.784-792.
34. Мурсалова, М.А. Исследование составов нано-пав для ингибирования парафиноотложений при добычи высокозастывающих нефтей / М.А. Мурсалова, Э.К. Шахбазов // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. – 2014. – Т. 1. - №1. – С.41-44
35. Зарипова, Д.М. Увеличение добычи аномально-вязких нефтей с помощью ПАВ / Д.М. Зарипова, А.Э. Габдуллин, Л.В. Петрова // Материалы всероссийской 40-й научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов; отв. ред. К.Т. Тынчеров. – 2013. – С.68-71
36. Силин М.А. Исследование и разработка составов вязкоупругих технологических жидкостей на основе ПАВ / М.А. Силин, Л.А. Магадова, В.В. Пономарева // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2010. - №10. – С.30-34.
37. Skeen J.R. Surface-active agents from petroleum – history and statistics / J.R. Skeen, Foster Dee Snell // Third world petroleum congress The Hague; proceedings; section V; production of chemicals from petroleum their properties and applications. – 1951. – P. 119-126

38. Яновский В.А. Синтез и исследование свойств эмульгаторов обратных эмульсий на основе производных кислот дистиллята таллового масла и этаноламинов / В.А. Яновский, Р.А. Чуркин, М.О. Андропов, Н.И. Косова // Вестник Томского гос. ун-та. – 2013. - №370. – С.194-199
39. Черных Е.И. Эмульгаторы обратных эмульсий на основе моноэтаноламидов жирных кислот растительных масел / Е.И. Черных, А.С. Шестаков, Т.Н. Пояркова, К.В. Илюшина, А.В. Фалалеев // Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2016. - №1. – С.35-42
40. Булатов А.И. Буровые промывочные и тампонажные растворы / А.И. Булатов, П.П. Макаренко, Ю.М. Проселков. – М.: Изд-во «Недра», 1999. – 424 с.
41. Фефелов, Ю. В. Буровые растворы на неводной основе для бурения скважин с большим проложением / Ю. В. Фефелов, Д. В. Карасев, А. М. Нацепинская, И. Л. Некрасова // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2007. – №9. – С. 47–48.
42. Роджерс, В. Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей для бурения нефтяных скважин; пер. с англ. – изд. 3-е. – М.: Недра, 1967. – 559 с.
43. Басарыгин, Ю. М. Бурение нефтяных и газовых скважин: учеб. пособие для вузов / Ю. М. Басарыгин, А. И. Булатов, Ю. М. Проселков. – М.: Недра, 2002. – 632 с.
44. Рябченко, В. И. Управление свойствами буровых растворов. – М.: Недра, 1990. – 230 с.
45. ГОСТ 29226-91. Вискозиметры жидкостей. Общие технические требования и методы испытаний – Взамен ГОСТ 13368-83; ГОСТ 22729-84 (в части вискозиметров); Введ. с 01.01.93. – Москва: Изд-во стандартов, 2004. – 11 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

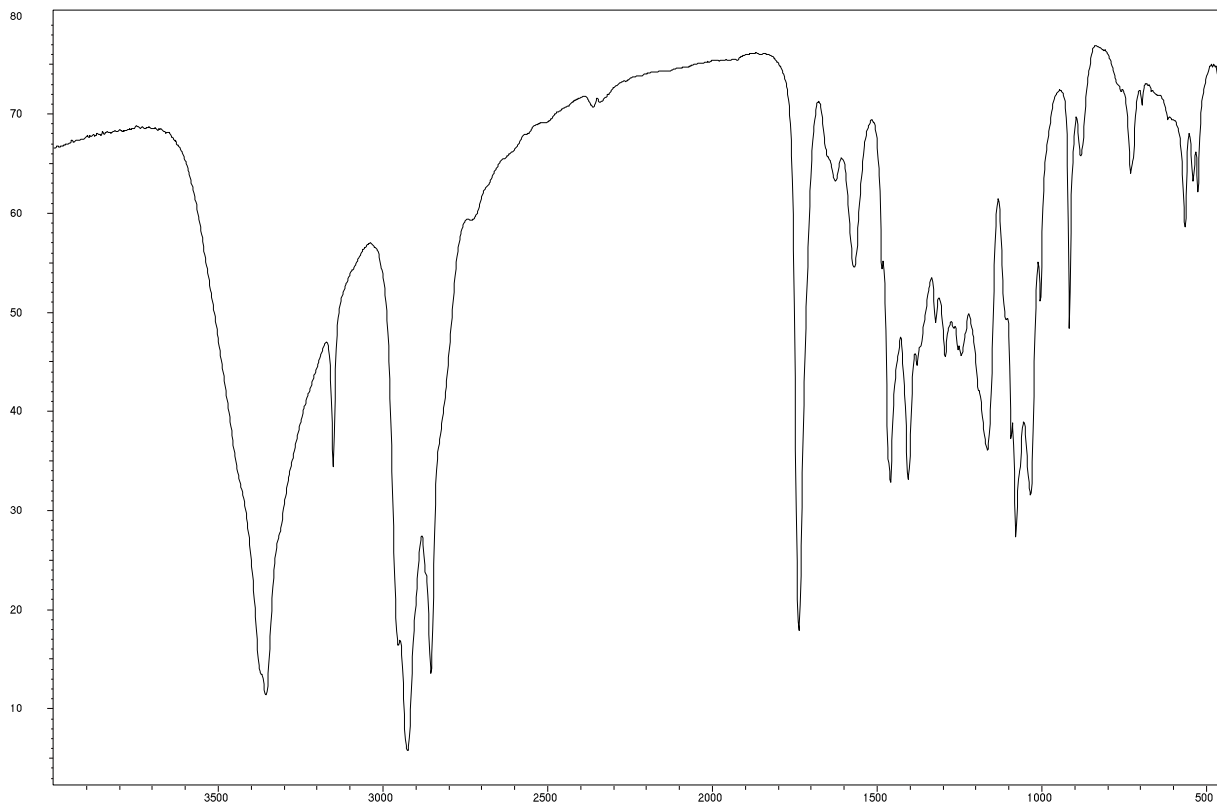


Рис. 1. ИК-спектр моноэфира триэтаноламина и ундекановой кислоты.

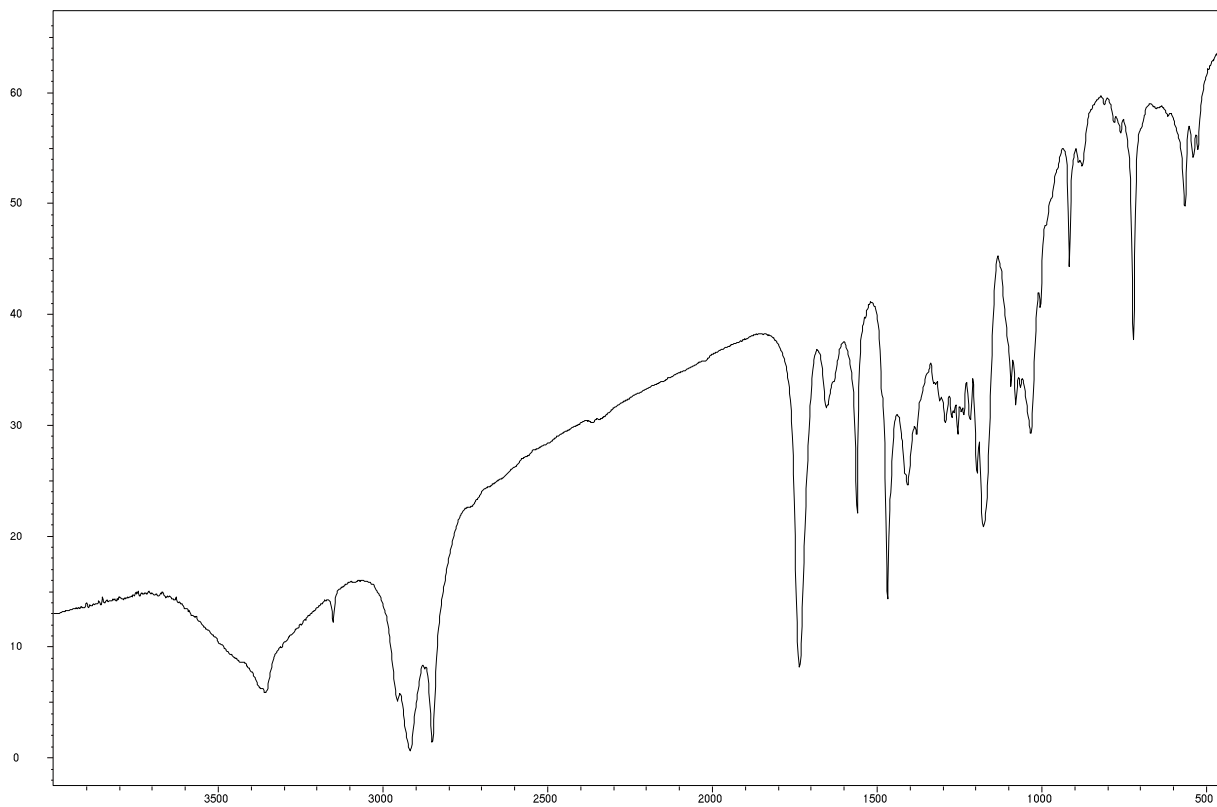


Рис. 2. ИК-спектр моноэфира триэтаноламина и октадекановой КИСЛОТЫ.

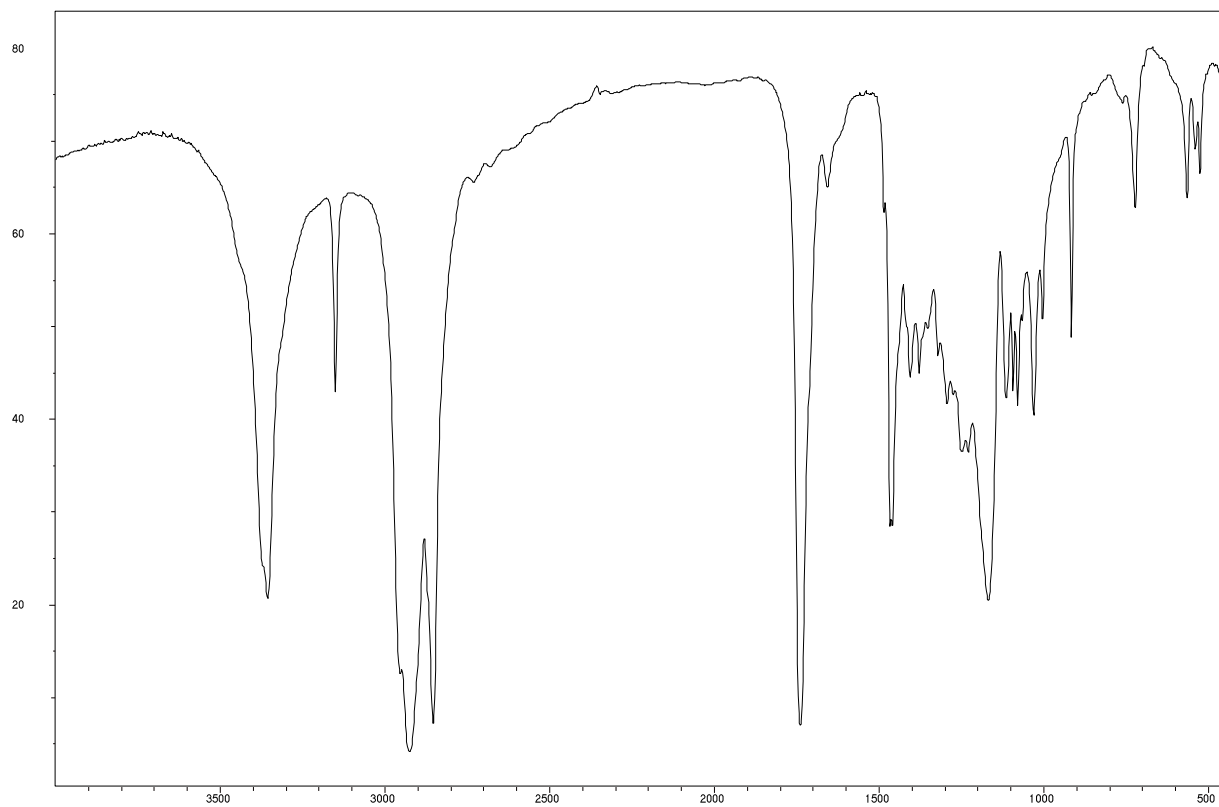


Рис. 3. ИК-спектр триэфира триэтаноламина и тридекановой кислоты.

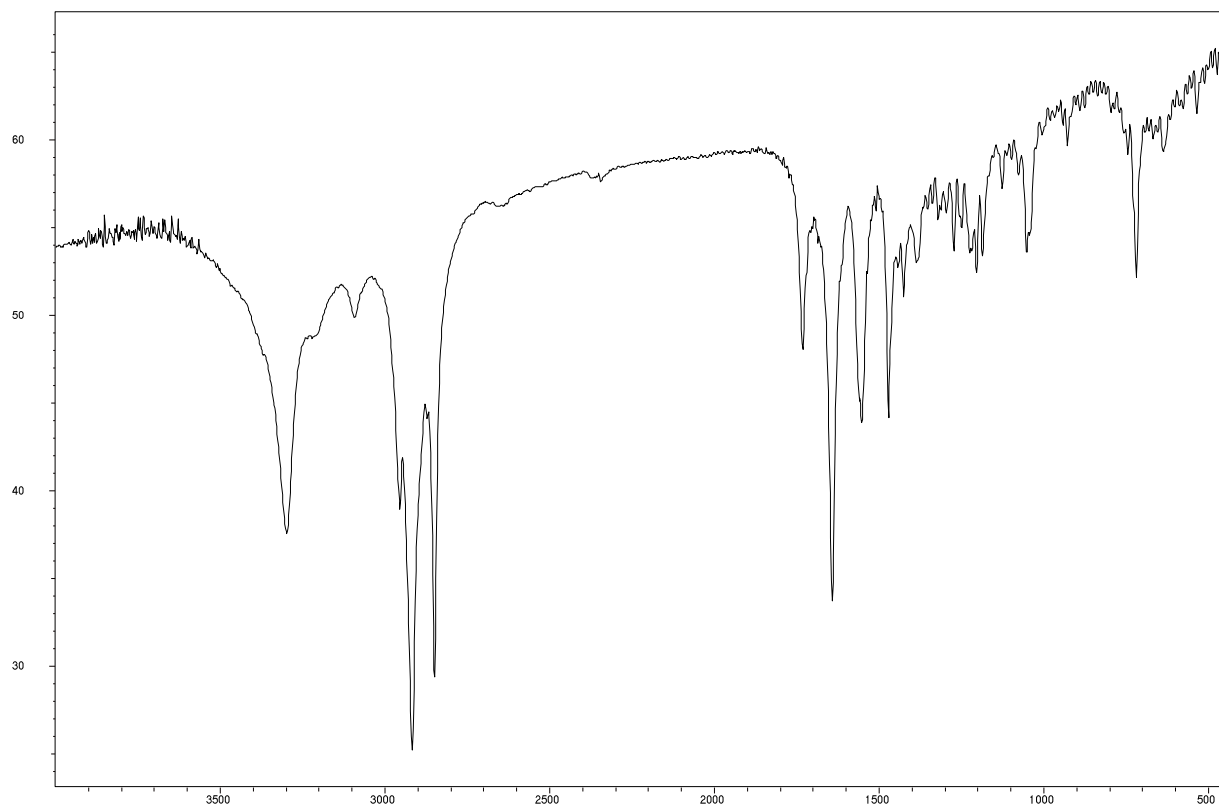


Рис. 4. ИК-спектр моноэтаноламида пентадекановой кислоты.

monoethanolamide_stearic_2_180510181503 #138 RT: 7.94 AV: 1 NL: 5.64E5
T: + c Full ms [50.00-900.00]

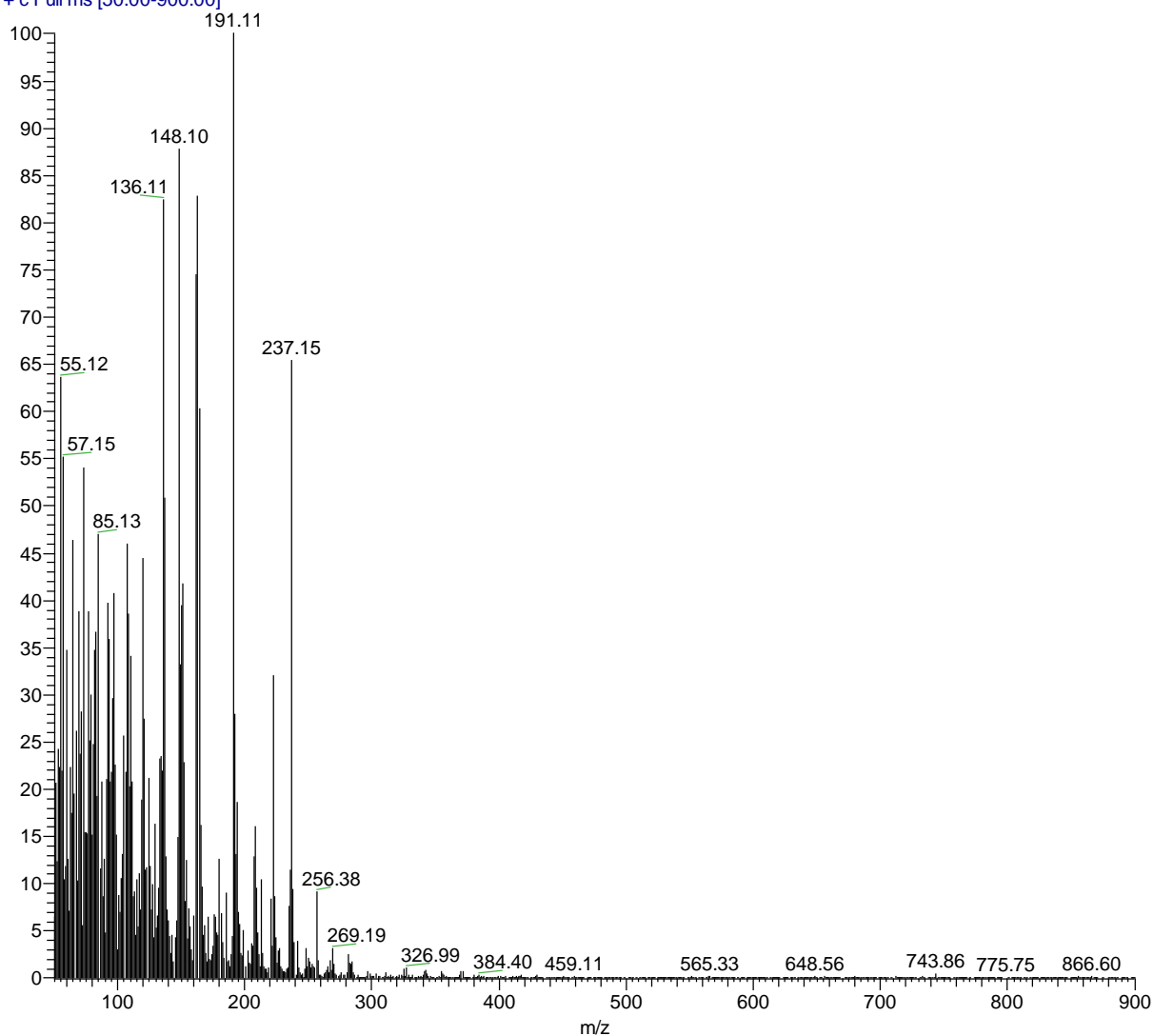


Рис. 5. Масс-спектр моноэтаноламида октадекановой кислоты.