

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
Заведующий кафедрой
(д.х.н., профессор)

Тюмень
18 июня 2019 г.
Кремлева Т.А.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(магистерская диссертация)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНО- И
ДИАЛКИЛФОСФАТОВ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ C₉-C₁₇

Магистерская программа «04.04.01 «Химия: Химия нефти и экологическая
безопасность»

Выполнил (а) работу
Студент (ка) 2 курса
очной формы обучения

Бочкарева
Евгения
Анатольевна

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

Томчук
Наталья
Николаевна

Рецензент
(старший эксперт отдела
экспертов ООО «ТННЦ»,
к.т.н.)

Мазаев
Владимир
Владимирович

г. Тюмень, 2019

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение | 4 |
| ГЛАВА 1. Литературный обзор | 6 |
| 1.1. Поверхностно-активные вещества | 6 |
| 1.1.1 Классификация поверхностно-активных веществ..... | 6 |
| 1.1.2. Применение поверхностно-активных веществ | 9 |
| 1.2. Алкилфосфаты..... | 10 |
| 1.2.1. Методы синтеза моно- ди-алкилфосфатов | 11 |
| 1.2.2. Методы очистки и идентификации алкилфосфатов..... | 14 |
| 1.2.4. Применение алкилфосфатов | 15 |
| 1.3. Эмульсии..... | 16 |
| 1.3.1. Характеристика эмульсий..... | 16 |
| 1.3.2. Образование и разрушение эмульсий..... | 18 |
| 1.3.3. Эмульгаторы..... | 20 |
| 1.3.4. Области применения эмульсий | 21 |
| 1.4. Реологические свойства жидкостей | 22 |
| 1.5. Буровые растворы | 25 |
| 1.5.1. Назначение буровых растворов..... | 26 |
| 1.5.2. Типы буровых растворов | 27 |
| 1.5.3. Свойства буровых растворов..... | 30 |
| ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования | 32 |
| 2.1. Объекты исследования..... | 32 |
| 2.2. Используемое лабораторное оборудование..... | 32 |
| 2.3. Методы исследования | 32 |
| 2.3.1. Методы определения плотности..... | 32 |
| 2.3.2. Определение межфазного натяжения на границе «вода – углеводород»..... | 33 |
| 2.3.3. Приготовление эмульсий..... | 34 |
| 2.3.4. Метод определения электростабильности..... | 35 |
| 2.3.5. Определение реологических параметров | 36 |
| 2.3.6. Определение ГЛБ опытных образцов алкилфосфатов..... | 36 |

| | |
|---|----|
| 3. Обсуждение результатов..... | 38 |
| 3.1. Определение межфазного натяжения на границе «вода-углеводород» в присутствии алкилфосфатов | 38 |
| 3.2. Результаты определения электростабильности эмульсий | 42 |
| 3.3. Результаты определения реологических параметров эмульсий..... | 46 |
| 3.4. Результаты определения реологических параметров РУО..... | 50 |
| 3.5. Результаты экспериментального определения ГЛБ опытных образцов алкилфосфатов..... | 51 |
| Выводы | 53 |
| Список литературы..... | 54 |

Эмульгаторы обратных эмульсий для буровых растворов представлены преимущественно реагентами импортного производства. Отечественные эмульгаторы, удовлетворяющие заданным требованиям, на рынке фактически отсутствуют. Дальнейшее развитие нефтегазовых технологий требует разработки и производства эмульгаторов для РУО российского производства.

В настоящей работе приведены результаты исследования поверхностной активности синтезированных опытных образцов на основе реагентов отечественного производства. Проведена оценка эмульгирующей способности исследуемых образцов смеси алкилфосфатов, состоящей из моно- и ди-замещенных фосфорных эфиров жирных спиртов C_{12} - C_{17} . Для комплексного тестирования при поиске эффективных эмульгаторов для буровых растворов проводят реологические исследования. Это обусловлено спецификой эксплуатации буровых растворов, которые должны быть агрегативно устойчивыми, обладать высокими структурно-механическими свойствами в требуемом диапазоне нагрузок и достаточной текучестью для закачки в скважину. В условиях существующего рынка отечественных и импортных реагентов поиск эффективных эмульгаторов буровых растворов обусловлен стратегическими задачами нефтедобывающей отрасли, поэтому представляет практический, экономический и научный интерес.

Эффективное ведение процесса бурения скважин во многом зависит от использования бурового раствора, отвечающего требованиям, предъявляемым в конкретных геолого-технических условиях. Буровые растворы на углеводородной основе обладают рядом преимуществ, поэтому получили широкое применение. К настоящему времени разработан широкий перечень многофункциональных реагентов, применяемых в качестве эмульгаторов обратных эмульсий при бурении, глушении скважин, интенсификации добычи нефти и повышении нефтеотдачи пластов. Эмульгаторы обратных эмульсий для буровых растворов представлены преимущественно реагентами импортного производства. Отечественные эмульгаторы, удовлетворяющие заданным требованиям, на рынке фактически отсутствуют. Дальнейшее развитие нефтегазовых технологий требует разработки и производства эмульгаторов для РУО российского производства.

В настоящей работе приведены результаты исследований поверхностной активности синтезированных опытных образцов на основе реагентов отечественного производства. Проведена оценка эмульгирующей способности исследуемых образцов смеси алкилфосфатов, состоящей из моно-и ди-замещенных фосфорных эфиров жирных спиртов C₉-C₁₇. Для комплексного тестирования при поиске эффективных эмульгаторов для буровых растворов проводят реологические исследования. Это обусловлено спецификой эксплуатации буровых растворов, которые должны быть агрегативно устойчивыми, обладать высокими структурно-механическими свойствами в требуемом диапазоне нагрузок и достаточной текучестью для закачки в скважину. В условиях существующего рынка отечественных и импортных реагентов поиск эффективных эмульгаторов буровых растворов обусловлен стратегическими задачами нефтедобывающей отрасли, поэтому представляет практический, экономический и научный интерес.

Цель работы:

Исследование физико-химических свойств моно- и ди-алкилфосфатов на основе спиртов C₉-C₁₇.

Задачи:

1. Определение поверхностной активности синтезированных алкилфосфатов различного состава и строения.
2. Определение физико-химических свойств эмульсий с добавками алкилфосфатов в качестве эмульгатора.
3. Оценка эффективности и области применения образцов ПАВ в качестве эмульгатора в зависимости от его состава и строения.
4. Тестирование эмульгатора с оптимальными свойствами в составе обратных эмульсий и соответствующих буровых растворов на углеводородной основе путем определения их технологических параметров.

Основные проблемы, освещаемые в диссертации

1. Поверхностная активность синтезированных алкилфосфатов различного состава и строения на основе жирных спиртов C₉-C₁₇.
2. Влияние поверхностной активности исследуемых алкилфосфатов на их эмульгирующую способность.
3. Исследование влияния строения и состава ПАВ-эмульгатора на основе алкилфосфатов с различной длиной углеводородного радикала на электростабильность и реологические параметры обратных эмульсий.
4. Выбор моно- и ди-алкилфосфатов с оптимальными характеристиками для применения в качестве эмульгаторов обратных эмульсий.
5. Влияние состава и строения ПАВ-эмульгатора на технологические параметры бурового раствора на углеводородной основе.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1. Поверхностно-активные вещества Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это такие вещества,

которые могут собираться на поверхности при соприкосновении двух тел – поверхность раздела фаз, или же межфазная поверхность. На такой поверхности ПАВ могут образовывать слой повышенной концентрации – адсорбционный слой, который уже при весьма малых концентрациях ПАВ (сотые и десятые доли %) обеспечивает резкое снижение поверхностного натяжения.

Типичные ПАВ – это органические соединения, имеющие дифильное строение, в который присутствует 1 или больше углеводородных радикалов, которые формируют липофильную или олеофильную часть (гидрофобная часть молекулы); имеется 1 или несколько полярных групп – гидрофильная часть. Олеофильные группы, которые между собой слабо взаимодействуют, определяют направленность молекулы к переходу с водной среды в углеводородную среду. Что касается гидрофильных групп, то они наоборот – удерживают в полярной среде молекулу, определяют ее направленность к переходу в полярную среду. Итак, поверхностная активность ПАВ, растворенных в неполярных жидкостях, обуславливается гидрофильными группами, а ПАВ, которые растворены в воде – гидрофобными радикалами [1].

1.1.1 Классификация поверхностно-активных веществ

Классификация ПАВ построена на основе разных признаков. Главные типы классификации [2]:

По характеру использования

Моющие средства – однокомпонентные или многокомпонентные вещества, которые используются в водных растворах для отмывки, очистки поверхности твердых тел от загрязнений.

Смачивание – это начальная фаза моющего действия, когда загрязнение распадается на несколько частичек или капель, а потом обволакивается ПАВ,

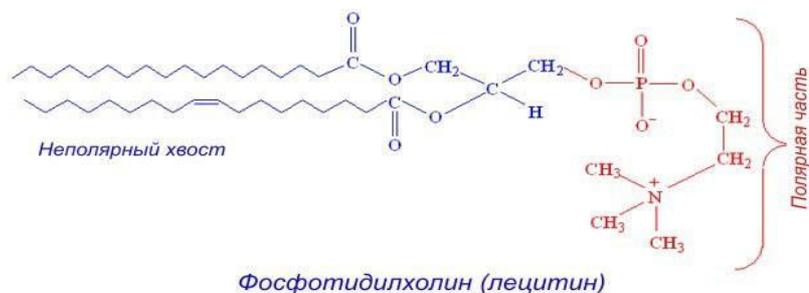
удаляется водой. Смачиватели – это вещества, которые приводят к диспергированию или пептизации – измельчение твердых тел на микрочастички или в жидкую фазу на мелкие капельки.

Солюблизаторы – это вещества, с помощью которых можно повысить степень растворимости частиц иного вещества, слабо растворимого в данной жидкой среде. У солюблизатора молекулы обволакивают плохо растворимую в такой среде частичку, образуя вокруг нее мицеллу. Собственно, мицелла имеет сродство к среде растворителя, а потому в нем легко растворяется, обеспечивая процесс растворения частицы, которая изначально в нем не растворяется.

Эмульгаторами называются вещества, которые обеспечивают стабилизацию эмульсий с жидкостей, которые не смешиваются между собой. Частным случаем эмульгаторов считаются пенообразователи, а также стабилизаторы пены.

По длине гидрофобной цепи

Гидрофильные и гидрофобные. Данный вид классификации важен в тех случаях, когда ПАВ играют роль стабилизаторов эмульсий или эмульгаторов.



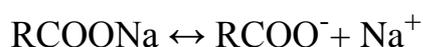
Эмульгаторы, которые имеют сравнительно короткую гидрофобную часть, наделены большим сродством с водой. Потому их называют гидрофильными. Применяются такие эмульгаторы для стабилизации эмульсий типа «масло в воде».

Эмульгаторы, у которых молекулы имеют относительно длинную гидрофобную часть, имеют в основном гидрофобные свойства. Подобные эмульгаторы называются гидрофобными или липофильными.

В зависимости от того, какую нужно получить эмульсию, нужно применять гидрофобные или гидрофильные эмульгаторы той или иной диссоциации [1, 3].

По типу гидрофильных групп

В воде ионные ПАВ диссоциируют на ионы, одни с которых имеют поверхностную активность, а другие – неактивные. Рабочее действие ПАВ обеспечивается собственно адсорбционно активными ионами [3]. Анионные ПАВ или АПАВ диссоциируют с формированием негативно заряженных органических анионов:

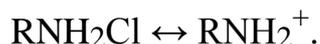


Анионные ПАВ часто представлены органическими кислотами, а также их солями R-COОН или R-COONa, R-COOK. Самые распространенные калиевые и натриевые соли жирных кислот. Их называют мылами. Соли натрия имеют твердую консистенцию, а калиевые – жидкую. Особое распространение имеют соли кислых эфиров высокомолекулярных спиртов жирного ряда и серной кислоты, где представлена общая формула:



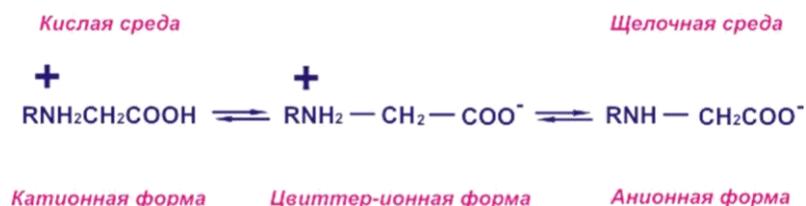
Данные соли называются алкилсульфатами. Анионные ПАВ – это многие классы химикатов. Среди ПАВ именно анионные получили широкое распространение. Объем производства таких веществ больше, чем производство прочих, вместе взятых ПАВ [4].

Катионные ПАВ (КПАВ) в процессе диссоциации формируют положительно заряженные поверхностно активные, органические катионы:



Катионные ПАВ — основания, обычно амины различной степени замещения и их соли.

Амфотерные (или амфолитные) ПАВ в зависимости от условий среды могут проявлять либо анионную, либо катионную активность.



В качестве требуемого условия амфотерности ПАВ выступает близость констант и основной диссоциации. Степень превращения ПАВ в катионную или анионную форму зависит от pH среды. Типичный представитель данного класса ПАВ – альфа-алкил-бетаин, который получил торговое название бетаин.

Неионные ПАВ НПАВ - это высокомолекулярные соединения, которые в соединении с водой не образуют ионов. Растворимость НПАВ в воде обуславливается наличием в молекуле неионогенных групп – эфирных, а также гидроксильных остатков [5].

1.1.2. Применение поверхностно-активных веществ

С каждым годом производство ПАВ во всем мире растет. Примечательно, что доля катионных и неионных веществ в выпуске растет стремительными темпами. ПАВ широко применяются в сельском хозяйстве, в промышленности, быту и медицине. Важные сферы применения ПАВ: производство мыл, а также моющих средств для санитарно-гигиенических потребностей; вспомогательных, текстильных веществ; при производстве лакокрасочной продукции. Отметим, что ПАВ применяются также в ряде технологических процессов нефтехимических, химических, химико-фармацевтических промышленности, а также в пищевой промышленности. ПАВы используют в качестве присадок, которые улучшают качество нефтепродуктов; как флотореагенты при флотационном обогащении полезных ископаемых; как компоненты антикоррозионных покрытий и так далее.

Отметим, что ПАВ существенно упрощают механическую обработку металлов, материалов, повышают степень эффективности процессов диспергирования твердых тел и жидкостей; применяются в качестве

незаменимых стабилизаторов высококонцентрированных дисперсных систем [6].

Что касается не ионных ПАВ, то их особая ценность найдена в нефтедобывающей и медицинской промышленности.

Свойства НПАВ, которые зависят от соотношения липофильной и гидрофильной частей молекул, можно менять: при этом удлиняются или укорачивается углеводородная цепь, меняется степень полимеризации. Итак, можно получать продукцию, которая имеет точно определенные химические и физические свойства. НПАВ имеют высокой стабильностью при воздействии на них солями, кислотами и щелочами. По сравнению с ионными, не ионные ПАВ меньше раздражают кожный покров, а также слизистые оболочки [7].

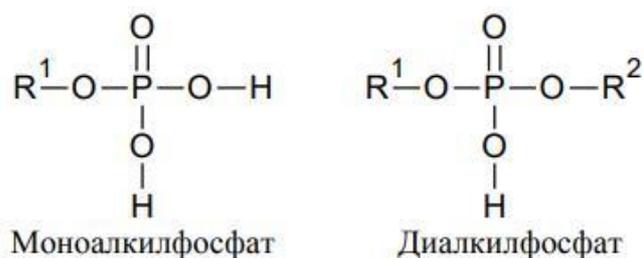
1.2. Алкилфосфаты

Алкилфосфаты - соединения общих формул $ROP(O)(OM)_2$ (моноалкилфосфаты) и $(RO)_2P(O)OM$ (диалкилфосфаты). Наиболее важны соединения, у которых $R - C_nH_{2n+1}$ или $C_nH_{2n+1}(C_2H_4O)_t$, где $n = 6-20$, $t = 4-6$, $M = K, Na, NH_4$, триметиламмоний. Алкилфосфаты обычно кристаллы белого цвета, устойчивые к нагреванию до $150^\circ C$. Являются анионными ПАВ. В воде образуют коллоидные растворы; критическая концентрация мицеллообразования $(1-3) \cdot 10^{-2}$ г/л моноалкилфосфатов и $(1-6) \cdot 10^{-2}$ г/л диалкилфосфатов. При $n \geq 16$ раствора в органических растворителях. Алкилфосфаты устойчивы к гидролизу в широком диапазоне pH при температурах до $100^\circ C$.

Алкилфосфаты, которые применяются с целью интенсификации добычи нефти, в своем составе содержат заместители, длинные углеводородные хвосты. Это требуемое условие для образования стабильных микроэмульсий с нефтью [8].

В качестве ПАВ применяют исключительно диэфиры и моноэфиры фосфорной кислоты. Моноалкилфосфаты и диалкилфосфаты – это анионные ПАВ: при диссоциации ПАВ в воде появляется анион ПАВ, а также

определенный катион. Триалкилфосфаты не имеют таких свойств по причине отсутствия гидрофильной компоненты [9].



Если говорить о растворимости в воде алкилфосфатов, то данный параметр напрямую зависит от длины углеводородного хвоста. По мере увеличения длины данного хвоста растворимость в воде ПАВ несколько снижается. Наличие пропокси- и этокси- групп между гидрофильной компонентой, а также углеводородным хвостом дает возможность увеличить степень растворимости ПАВ в воде.

Алкилфосфаты – это эффективные моющие средства, которые образуют мало пены. Они устойчивы к действию растворов электролитов и жесткой воды. Используются в качестве стабилизаторов дисперсных систем, антистатиков полимеров, смазочных и охлаждающих жидкостей, уранита и прочих руд [10-11].

У алкилфосфатов отмечается высокая стабильность. Они почти не подвергаются гидролизу, а также устойчивы к воздействию высоких температур [12, 8].

1.2.1. Методы синтеза моно- ди-алкилфосфатов

Все методы, применяемые для получения сложных эфиров, большей частью можно считать общими, однако, эффективность их для разных групп соединений и даже для разных соединений различна [13-15].

Алкилфосфаты получают с помощью реакции взаимодействия спиртов с пятиокисью фосфора (P_2O_5), в результате которой получается эквимольная смесь моно- и диэфиров с некоторым количеством фосфорной кислоты. Спирты с полифосорной кислотой дают в основном моноэфиры с небольшим содержанием свободной фосфорной кислоты. Фосфатирование с помощью

P_2O_5 происходит в процессе введения фосфатирующего агента в виде порошка к безводному спирту, который интенсивно перемешивается в строго безводных условиях. Для устранения локальных перегревов требуется мешалка, обеспечивающая большое сдвиговое усилие, и постоянная рециркуляция реакционной смеси через теплообменник. В результате реакции спирта с P_2O_5 получается смесь моно- и диэфиров [16].

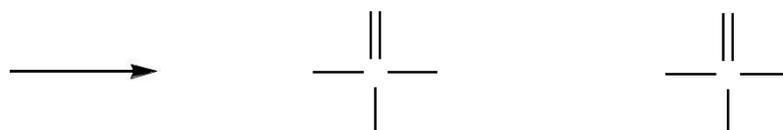
Смесь алкилфосфатов также получают взаимодействием высших спиртов или моноалкилполиэтиленгликолевых эфиров с P_2O_5 или $POCl_3$ с последней нейтрализацией продуктов щелочью, NH_3 или триэтаноломином.

Содержание образующихся моно- и диалкилфосфатов зависит от молярного соотношения спирта и фосфорилирующего агента: при $RON:P_2O_5 = 1:4$ образуются моноалкилфосфаты, при любых других соотношениях - диалкилфосфаты. Продукты выделяют экстракцией и перекристаллизацией в виде солей Ва (из ацетона) или алкилфосфорных кислот (из этанола).

Моноалкилфосфаты получают этерификацией спиртов с H_3PO_4 в бензоле, толуоле или ксилоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты или $POCl_3$ в тетрахлорметане (гексане) в присутствии BF_3 , $TiCl_4$ или H_3PO_4 :

Взаимодействие фосфорного ангидрида (P_2O_5) с нонилдеканолом ($C_9H_{19}OH$) в петролейном эфире в атмосфере азота проходит в соответствии с реакцией:

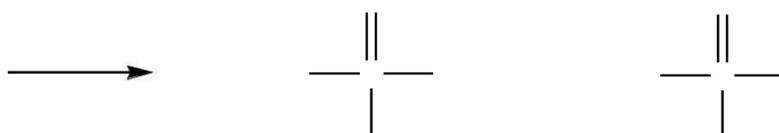
Реакция взаимодействия фосфорного ангидрида (P_2O_5) с ундеканолом ($C_{11}H_{23}OH$) в петролейном эфире в атмосфере азота.



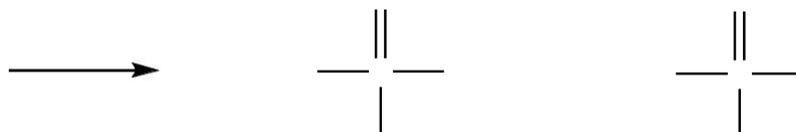
Реакция взаимодействия фосфорного ангидрида (P_2O_5) с тридеканолом ($C_{13}H_{27}OH$) в петролейном эфире в атмосфере азота.



Реакция взаимодействия фосфорного ангидрида (P_2O_5) с пентадеканолом ($C_{15}H_{31}OH$) в петролейном эфире в атмосфере азота.



Реакция взаимодействия фосфорного ангидрида (P_2O_5) с гептадеканолом ($C_{17}H_{35}OH$) в петролейном эфире в атмосфере азота.



Важнейшие промышленные алкилфосфаты: оксифосы $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mP(O)OM]$, где $n = 8-10$, $m = 6$, $M = K$; эмульсионные воски $(C_nH_{2n+1}O)_2P(O)OK$, где $n = 16-18$; алкилфенилполигликолевых эфиров-смесь $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mPO(OM)_2 + [C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_m]_2POOM$, где $n = 8-10$, $m = 4-6$, $M = K$, триметиламмоний. Алкилфосфаты малотоксичны; биоразлагаемость до 90% [17-18].

1.2.2. Методы очистки и идентификации алкилфосфатов

Используемые в настоящее время в промышленности методы получения этих соединений (например, ди-2-этилгексилфосфорной кислоты) характеризуются простотой исполнения, однако при этом получают продукты с высоким содержанием примесей (моноалкилового эфира фосфорной кислоты, алкилпирофосфатов и нейтральных веществ), что мешает их применению во многих случаях из-за снижения селективности.

По основному авторскому свидетельству описан способ очистки высших ди алкилфосфатов путем нагревания в щелочной среде технических (низкокачественных) диалкилфосфатов с одновременной отгонкой неких примесей в виде азеотропной смеси с водой и последующим удалением примеси моноалкилфосфата экстракцией из раствора солей моно- и диалкилфосфатов в органическом растворителе водным раствором соли при температуре 50-90 °С.

Этот способ характеризуется высокой эффективностью и простотой процесса. Недостатком способа является образование в процессе очистки большого объема сточных вод, содержащих значительные количества (30-50 % от веса получающегося высококачественного диалкилфосфата) фосфорорганических кислот. Сбрасывание таких вод недопустимо в связи с отрицательными экологическими последствиями загрязнения этими соединениями окружающей среды. Фосфорорганические соединения могут быть извлечены экстракцией органическим растворителем, однако их уничтожение (например, сжигание) представляется экономически невыгодным, поскольку требует дополнительных затрат и, по существу, является уничтожением фосфорных производных дорогостоящих высших спиртов (приблизительный состав экстракта и сточных вод следующий: моноалкилфосфат 70-90 %, диалкилфосфат 2-15 %, переменные количества алкилпирофосфатов и сольватационная вода 7-20%). Цель дополнительного изобретения повышение выхода целевого продукта путем использования

фосфорорганических экстрактов непосредственно для получения чистого высшего диалкилфосфата [19].

Качественный анализ осуществляется для того, чтобы идентифицировать индивидуальное вещество, определить структуру молекул. Идентификация чистого вещества проводится посредством сопоставления спектра со спектром эталона. Данный способ называется способом отпечатки пальцев. Для идентификации некоторых компонентов в смеси нужно сложить со спектров составляющие, то есть такой анализ имеет аддитивный характер. В то же время уместно при анализе отделять предположительно установленные компоненты за счет физических или химических операций, а значит, контролировать начальные результаты. При отсутствии эталонов можно опираться на литературные данные [20].

1.2.4. Применение алкилфосфатов

Эфиры ортофосфорной кислоты (эфирофосфаты) вводят в состав жидких моющих средств, поскольку эфиры ортофосфорной кислоты хорошо переносятся кожей и слизистыми оболочками человека. Натриевые соли фосфатов оксиэтилированных алкилфенолов являются хорошими эмульгаторами в составе кремов для укладки волос. В составах для укладки волос эфиры ортофосфорной кислоты являются не только хорошими эмульгаторами, но и антистатиками, предохраняющими волосы от рассыпания. В сочетании с неионогенными ПАВ они оказывают гидротропное действие при их солюбилизации.

Фосфорилированные аддукты широко применяют в технике. Они служат противоизносными присадками в смазочных маслах и смазочно-охлаждающих жидкостях. Эфирофосфаты применяют как добавки к моторным маслам, предотвращающие образование нагара и отложений. Фосфорилированные аддукты обладают противокоррозионными свойствами.

Их действие как ингибиторов коррозии объясняется хемосорбцией на оксидированной поверхности металла. Мономолекулярный слой ПАВ – эфиров ортофосфорной кислоты образуется менее чем за одну минуту, а 15

далее образуется двойной и полимолекулярный слой адсорбированного ПАВ. Фосфорилированные аддукты оксида этилена и алкилфенолов применяют в качестве целевых добавок при получении лакокрасочных материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. Диалкилполиоксиэтиленгликолевый эфир ортофосфорной кислоты (оксифос, КД-6) является эффективным диспергатором при получении пигментированных лакокрасочных материалов, а также модификатором полимерных материалов [21-22].

1.3. Эмульсии

1.3.1. Характеристика эмульсий

Эмульсия - коллоидная высокодисперсная система, в которой несмешивающиеся жидкости (дисперсная фаза и дисперсионная среда) образуют единую систему в присутствии эмульгатора, препятствующего их расслаиванию.

Жидкость, которая взвешена в виде капель, называется дисперсной фазой (ДФ). А жидкость, в которой распределяется дисперсная фаза, называется ДС – дисперсной средой. Любая полярная жидкость обозначается буквой «В» - вода, а неполярная жидкость – «М» - масло [23-24].

Органические, малополярные жидкости-масла – бензол, керосин, бензин, растительные и минеральные масла, вне зависимости от их химической природы.

Допустим, дисперсия октана в этаноле – это эмульсия типа М/В, дисперсия воды в октане – В/М.

По признаку свойств эмульсии делятся на разбавленные (с несущественной концентрацией дисперсионной фазы (менее 1%) и концентрированные (с существенной концентрацией дисперсной фазы – более 1%).

Судя по природе ДС и ДФ различают:

- эмульсии первого рода;

- эмульсии второго рода.

Что касается эмульсий первого рода или прямых эмульсий, которые состоят с неполярной ДФ и полярной ДС, то они называются эмульсиями типа масло/вода (М/В). Эмульсии второго рода или же обратные эмульсии, которые состоят с полярной ДФ и неполярной ДС, называются эмульсиями типа вода/масло (В/М) [25].

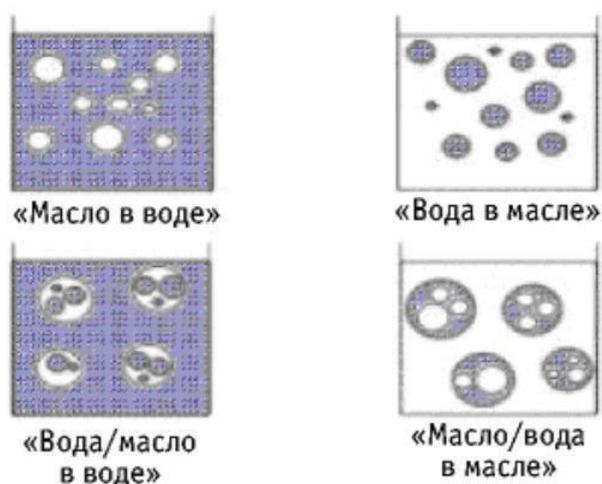


Рисунок 1.1. Различные виды эмульсий

Чтобы провести оценку эмульсий, применяется несколько характеристик, главные из которых – следующие:

- дисперсность эмульсии. Определяется по размерам частиц дисперсной фазы. Если эмульсия полидисперсная, то для ее характеристики нужно обозначить распределение частиц по размерам, как правило – в виде гистограммы;

- скорость расслоения эмульсии. Данный параметр определяется на основании измерения высоты отслоившейся фазы через определенные промежутки времени после того, как будет получена эмульсия.

Время жизни некоторых капель определяется посредством микроскопических наблюдений за каплей, которая помещена на межфазную границу. Допустим, масляная капля подводится к границе раздела со стороны воды, измеряется время, спустя которое она объединится с фазой масла;

- концентрация дисперсной фазы – это концентрация капель в эмульсиях, что играет важную роль, определяя во многом их свойства [24];

- стабильность во времени. Как правило, данный параметр характеризуется одной из двух величин: скоростью расслоения эмульсий или временем жизни некоторых капель в контакте с другими. Существует несколько параметров, от которых зависит стабильность эмульсий:

- Присутствие стабилизатора, который может сильно понизить свободную энергию на границе раздела фаз;
- Степень покрытия поверхности капель эмульсии адсорбированными молекулами ПАВ, высокомолекулярного соединения [26].

Любая эмульсия является термодинамически нестабильной структурой.

В качестве исключения можно рассматривать критические эмульсии. Это структуры двух ограничено растворимых жидкостей при температуре, которая приближена к критической отметке. Характерная особенность эмульсий – это свойство обращения фаз. При введении в эмульсию в условиях интенсивного перемешивания ПАВ, что есть стабилизатором эмульсии противоположного рода, начальная эмульсия может обращаться: другими словами, дисперсная фаза превращается в дисперсную среду, и наоборот (масло + вода = вода + масло) [25].

1.3.2. Образование и разрушение эмульсий

Эмульсии на практике получают взаимным диспергированием водной и органической фаз. Самый простой способ механического перемешивания – прерывистое встряхивание. Оно может быть организовано как в ручном режиме, так и с использованием специальной аппаратуры. Размер капель в эмульсии при этом составляет 50-100 мкм. Капли меньшего размера получают в смесителях – аппаратах с мешалкой. и отбойными перегородками, дополнительно турбулизирующими поток [27-28].

В нефтяной сфере технологические процессы сбора, добычи, подготовки газа и нефти, воды, часто связаны с процессом самопроизвольного образования водонефтяных эмульсий. Данные процессы обуславливаются наличием в нефти природных стабилизаторов: асфальтенов, нафтенов, смол, парафинов, которые считаются природными ПАВ. Мало 18

того, к ним можно отнести мельчайшие твердые частицы веществ (кварц, глина, соли и так далее), которые находятся в продукции скважин во взвешенном состоянии [29].

Существует 3 группы, на которые делятся все нефтяные эмульсии:

- эмульсия обратного типа (вода в нефти). С данной группы свойства нефтяных эмульсий во многом оказывают воздействие на технологические процессы добычи нефти, сепарацию и выбор технологии, техники деэмульсации нефти;

- эмульсии прямого типа (нефть в воде). Стабильные эмульсии прямого типа могут образовываться при паротепловом воздействии на пласт;

- множественная эмульсия. Исследования показывают, что такая группа характеризуется высоким содержанием разных механических примесей. Трудно разлагаясь посредством известных методов, данные эмульсии накапливаются на границе раздела фаз в аппаратах для подготовки воды, нефти; это причина, по которой часто срывается технологический режим [30-31].

Так как водонефтяная эмульсия – это нестабильная система, которая приближена к образованию минимальной поверхности раздела фаз, то естественно ожидать наличие у нее склонности расслаиваться. Но в реальности при эксплуатации оборудования по добыче нефти, часто образуются эмульсии, которые имеют высокой устойчивостью. Это в существенной степени определяет выбор технологии их дальнейшей обработки, глубину отделения водной фазы от нефти [32-33].

Через некоторое время начинается разрушение эмульсий, но часто возникает и потребность в ускорении данного процесса. Существует несколько способов, которые помогают ускорить разрушение эмульсий. Например, частицы соприкасаются друг с другом. Самые важные способы – следующие:

- разрушение защитных пленок эмульгатора химией, например, сильной минеральной кислотой;

- добавление эмульгатора, что вызывает обращение фаз эмульсии, снижая прочность защитной пленки;
- разрушение температурой – расслоение эмульсий методом нагревания. По мере повышения температуры, снижается адсорбция эмульгатора, что приводит к разрушению эмульсии;
- механическое воздействие. К данному методу относится механическое разрушение стабилизированных пленок, например, сбивание сливок в масло. Центрифугирование также является механическим воздействием;
- действие электролитов приводит к разрушению эмульсий, которые стабилизированы электрическим зарядом у частиц [34].

1.3.3. Эмульгаторы

Эмульгатор – это ПАВ, которое применяется с целью образования стабильной эмульсии. Он формирует защитные оболочки вокруг частиц дисперсной фазы, отчего они между собой не слипаются.

Эмульгаторы имеют несколько способов для регулирования эмульсии: все зависит от химической их природы. Что касается первого способа регулирования, то он осуществляется за счет пониженного межфазного поверхностного натяжения. Второй способ осуществим за счет образования эмульгатора на поверхности капелек механически сильных магнитных пленок. Такие пленки помогают защищать частицы эмульсии от взаимного слияния при столкновении.

Основная задача эмульгатора состоит в стабилизации компонентов дисперсной фазы в эмульсии. Эмульгаторы призваны удовлетворять следующим требованиям:

- быстро и хорошо растворяться в дисперсионной среде;
- обеспечивать получение эмульсий, которые будут устойчивы во времени;
- не допускать образования обратных эмульсий.

В концентрированных эмульсиях, по сравнению с разбавленными эмульсиями при определенной концентрации дисперсной фазы, слияние капель происходит с большей скоростью, отчего эмульсия очень быстро разделяется на 2 слоя. Получение концентрированных, стабильных эмульсий может быть только при наличии специальных эмульгаторов [35].

В зависимости от своей химической природы, эмульгаторы способны стабилизировать эмульсию не только посредством снижения поверхностного межфазного натяжения, но и посредством образования с эмульгатора на поверхности капелек механически крепких магнитных пленок. Данные пленки защищают частицы эмульсии от взаимного слияния в процессе их столкновения.

К эмульгаторам, которые могут обеспечивать прочные защитные пленки, можно отнести высокомолекулярные соединения: каучук, белки, сапонин, соли жирных кислот и так далее. Названные вещества, в частности мыла, имея поверхностную активность, адсорбируются на поверхность эмульсионных капель, образуя структурированную оболочку – прочную, вязкую и упругую структуру. При соударении частиц данная оболочка, как правило, не разрушается и не выдавливается, за счет чего эмульсии имеют высокую степень устойчивости [29].

1.3.4. Области применения эмульсий

Эмульсии широко используют в различных отраслях промышленности:

- Пищевая промышленность (сливочное масло, маргарин, майонез);
- Мыловарение;
- Переработка натурального каучука;
- Строительная промышленность (битумные материалы, пропиточные композиции);
- Автомобильная промышленность (получение смазочно-охлаждающих жидкостей);
- Металлообработка (смазочно-охлаждающие жидкости);

- Сельское хозяйство (пестицидные препараты);
- Медицина (производство лекарственных и косметических средств);
- Живопись;
- В нефтедобыче.

1.4. Реологические свойства жидкостей

Реология – это наука, изучающая деформации и текучесть веществ. Включает аспекты процесса деформирования материалов под влиянием приложенных внешних напряжений.

Изучение реологических свойств возможно для всех материалов: жидкостей (разбавленные растворы полимеров и ПАВ), расплавленных или твердых полимеров. Большинство веществ имеют сложные реологические свойства; их вязкоупругость и вязкость могут видоизменяться в зависимости от данных условий, под воздействием извне, таких как напряжение, деформация, временной фактор и температура [36].

Реологические свойства оказывают влияние на использования материалов в большинстве отраслей промышленности – от стабильности и разработки до переработки конечных продуктов. Применительно к процессам нефтедобычи особый интерес реологические измерения представляют:

- Полная характеристика отверждаемости связующих и гелеобразующих систем.
- Определение профиля вязкости неньютоновских жидкостей с зависимостью от сдвига для моделирования условий технологических процессов или использования.
- Оптимизация стабильности дисперсных систем.

Влияние молекулярной структуры полимеров на вязкоупругость в приложениях переработки и конечного использования [37-39].

В большом количестве задач классической механики среди механических свойств систем, находящихся в текучем состоянии, наиболее

важным является вязкость, измеряемая при сдвиговом течении. В большинстве случаев под вязкостью η понимают коэффициент пропорциональности между напряжением сдвига τ и скоростью сдвига (деформации) $\dot{\gamma}$ в режиме установившегося течения, т.е. эффективная вязкость или кажущаяся вязкость η обобщённой ньютоновской жидкости определяется как отношение:

Величина ее пропорциональна тангенсу угла наклона касательной линии в каждой точке, которая отвечает реологической кривой [38]. Величина, которая имеет обратную абсолютную вязкость, называется текучестью.

Единицей измерения вязкости в системе СИ выступает Паскаль-секунда (Па·с) или Ньютон-секунда на квадратный метр (Н·с/м²); в системе СГС – пуаз (г/см·с) [1 пуаз = 0,1 Па·с]. Например, вязкость воды при 20°C: $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; вязкость растворов полимеров: $10^{-3} - 10^{12}$ Па·с.

Множество экспериментальных методов измерения η сводится к независимому определению τ и $\dot{\gamma}$. Обычно это осуществляется при течении в капилляре или в ротационных приборах.

Графическое изображение зависимости вязкости от напряжения сдвига – это «кривая течения» (рис. 1.2). Данная кривая выстраивается по экспериментальным данным в координатах: напряжение сдвига – скорость сдвига. Что касается реальных систем, то они могут выступать или в качестве жидкостей, или твердообразных материалов. В свою очередь, жидкости делятся на ньютоновские и неньютоновские. Твердообразные материалы, которые имеют максимальное напряжение сдвига τ_0 , являются, как правило, неньютоновскими средами.

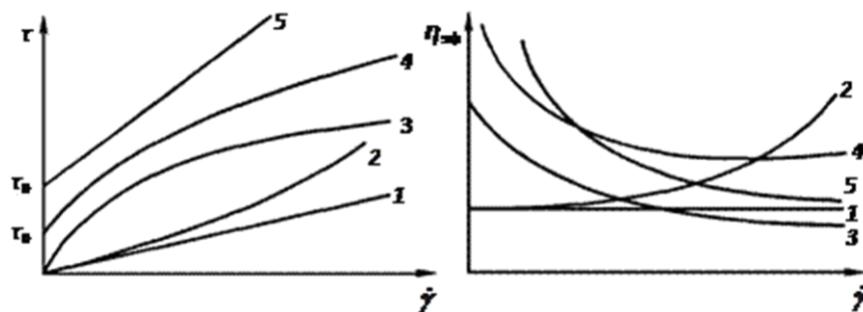


Рисунок 1.2. Кривые течения:

- 1 – ньютоновской жидкости; 2 – дилатантной жидкости;
 3 – структурно-вязкая жидкость; 4 – нелинейного пластичного тела;
 5 – линейного пластичного тела [40].

В том случае, если кривые жидкостных течений исходят с начала координат (рис. 1.2), то жидкость – это среда, которая может быть деформирована (текучая) – вне зависимости от величины вязкости при любом малом усилии извне. Твердообразные системы могут течь, демонстрируя качества жидкости только после превышения касательным напряжением определенной критической величины – предельного напряжения сдвига τ_0 , определяющей пластические свойства материала.

Реограммы или кривые течения ньютоновских жидкостей – это прямая линия 1, которая проходит через начало координат (рис. 1.2). По отношению к таким жидкостям можно применять реологическое уравнение Ньютона:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Кривые течения (2–5), что отклоняются от прямой, называются неньютоновскими жидкостями. Неньютоновское поведение жидкостей может иметь разные причины: в жидких дисперсных системах определенную роль играет направленность частиц дисперсной фазы, изменение их степени и формы агрегации. В коллоидных жидкостях – со временем углубляется по мере роста напряжения разрушение внутренней структуры; в полимерах – эффекты механической релаксации – перераспределения напряжений.

В то же время кривая 2 характеризует дилатантное течение (при $n > 1$), которое характерно преимущественно для концентрированных дисперсных

систем, где по мере увеличения скорости деформации наступает «осложнение сдвига». Повышается вязкость, кривая 3 описывает псевдопластическое течение (при $0 < n < 1$), что характерно для «сдвигового размягчения» вследствие разрушения структуры с увеличением скорости деформации.

По кривой 4 прослеживается нелинейное пластическое течение, которое характерно для многих пластичных тел после того, как будет достигнуто определенное напряжение сдвига τ_0 , реологическое уравнение Гершеля – Балкли описывает их поведение:

$$\tau = \tau_0 + B \dot{\gamma}^n$$

Что касается линейной зависимости 5, то она характерна для бингамовских тел и отвечает идеальному пластичному течению, где после достижения максимального напряжения сдвига τ_0 наблюдается пропорциональность между скоростью и напряжением сдвига. Такие материалы описываются уравнением Бингама:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{пл} \cdot \dot{\gamma}$$

где $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость, Па·с [41-42].

1.5. Буровые растворы

Когда начинается работа газовой или буровой скважины, в работе применяется специальный буровой раствор (БР), который готовится непосредственно перед добычей полезных ископаемых.

Буровой раствор – это сложная дисперсионная система аэрационного, суспензионного типа по жидкостям, которые служат для промывания стволов в процессе бурения скважин. Когда раствор циркулирует внутри, он чистит стенки от наслоений, вымывает остатки пород, выводит их на поверхность, стимулирует разрушение слоев инструментов.

Обычно при бурении применяются составы на водной основе и углеводородной основе (эмульсии инвертного типа). Если проводится бурение в отложениях хемогенного типа, как правило, применяют буровые растворы на базе насыщенных солью глинистых элементов, гидрогелей; если

велик риск обвала, то применяется ряд термостойких составов на основе глины. При разработке на месторождениях с высоким давлением, нужно применять утяжеленные растворы [43].

1.5.1. Назначение буровых растворов

Применение бурового раствора дает возможность решить множество задач: от фильтрации и очистки забоя и столового пространства, заканчивая основными требованиями техники безопасности. Следовательно, применение такого раствора – это требуемый процесс при разработке любого месторождения. У современных растворов имеется разный состав, вязкость, масса, прочие параметры. Их приготовление проводится с учетом особенностей залежей, технологий, финансовых аспектов, прочих факторов [43].

Назначение бурового раствора:

1. Вымывание разрушенной породы от устья.
2. Раствор является рабочим агентом, приводящим в действие забойный двигатель и другой забойный инструмент.
3. Разрушение породы на устье.
4. Планируемый гидроразрыв пласта.
5. Удержание стенок скважины от обвала.
6. Смазка бурильного инструмента в работе.
7. Доставка специальных пачек раствора.

Главные функции промывки скважин – очистка забоя от разрушенной породы при работе долота и вынос со скважины шлама. Чем быстрее осколки породы будут вымыты с забоя буровым раствором, тем эффективнее работа долота.

Плотность бурового раствора должна быть такой, чтобы вместе с прочими технологическими факторами, можно было бы обеспечить достаточный уровень противодействия на проходные пласты. В то же время жидкость не должна ухудшать условия работы долота, эксплуатационные параметры продуктивных горизонтов, приводить к осложнениям. На

практике, чтобы повысить устойчивость стенок скважины, регулируется одновременно плотность, параметр фильтрации, соленость бурового раствора для снижения проникновения фильтрата в поры породы за счет осмоса, фильтрации и так далее.

Важным технологическим качеством бурового раствора считается удержание находящихся в нем частиц во взвешенном состоянии, в частности, в перерывах циркуляции. По мере того, как растет реологический параметр бурового раствора, увеличивается его удерживающая способность. Но в то же время растут затраты энергии, времени на циркуляцию; начинаются существенные перепады давления в скважине при спуске и подъеме инструментов.

В процессе промывки нужно обеспечить отделение, а также сброс шлама на виброситах, в гидравлических циклонах, отстойниках и так далее. Иначе шлам попадет в скважину, засорит ее, и работа долота существенно ухудшится. Чтобы шлам нормально отделялся от бурового раствора, нужно минимизировать параметры реологических свойств БР. Но не стоит ухудшать удерживающей способности раствора.

Буровой раствор в некотором плане должен выполнять функцию смазки. Поверхность труб при смазке, смазка долота, гидравлическое оборудование – все это снижает затраты энергии на бурение, сокращает количество аварий на бурильных колоннах. Это важно тогда, когда применяется роторное бурение. Тем не менее, если будет много смазок, то снижается механическая скорость проходки, особенно при бурении долотами истирающего типа. Таким образом, содержание смазочных добавок в буровом растворе должно быть умеренно оптимальным [44].

1.5.2. Типы буровых растворов

Когда осуществляется вращательное бурение газовых и нефтяных скважин, в качестве промывочных применяются следующие жидкости:

- агенты на углеводородной основе;

- агенты на водной основе (техническая вода, естественные буровые растворы, глинистые, а также неглинистые растворы);
- агенты на базе эмульсий;
- аэрированные и газообразные агенты.

Промывочные жидкости на водной основе

Техническая вода – это самая дешевая и доступная жидкость. Тем не менее, она плохо удерживает частицы буровой породы, не образуя упрочняющей корки на стенке скважины, хорошо поглощается низконапорными пластами, приводит к набуханию глинистых пород, ухудшает проницаемость коллекторов газа и нефти. В качестве естественного бурового раствора выступает водная суспензия, которая образуется в скважине при диспергировании шлама горных пород, которые разбухают на воде. Естественные БР применяются тогда, по геологическим, стратиграфическим условиям можно не использовать высококачественную промывочную жидкость.

Максимальное распространение при бурении скважин получили глинистые буровые растворы. Для бурового дела максимальный интерес вызывают 3 группы глинистых минералов: бентонитовые (бейделлит, монтмориллонит, сапонит и так далее); каолиновые (галлуазит, каолинит, накрит и прочие); гидрослюдистые (бравиазит, иллит и так далее). Мы полагаем, что самыми лучшими качествами с позиции приготовления выступают монтмориллонит и прочие бентонитовые минералы. Также используются соленасыщенные, малоглинистые, ингибированные буровые растворы на водной основе.

К неглинистым относятся буровые растворы, приготовленные без использования глины. Дисперсная фаза в нем образуется химическим путем в результате взаимодействия находящихся в растворе ионов магния с щелочью NaOH или Ca(OH)₂. Другим типом неглинистых буровых растворов являются биополимерные растворы. Биополимеры получают при воздействии

некоторых штаммов бактерий на полисахариды. Растворы биополимеров термоустойчивы.

Буровые растворы на углеводородной основе представляют собой многокомпонентную систему, в которой дисперсионной (несущей) средой является нефть или жидкие нефтепродукты (обычно дизельное топливо), а дисперсной (взвешенной) фазой - окисленный битум, асфальт или специально обработанная глина (гидрофобизированный бентонит).

Используют БР на углеводородной основе для повышения степени эффективности бурения в породах-коллекторах, для сохранения их нефтегазовой отдачи на исходном уровне, для проводки скважин в сложных условиях при разбурировании мощных пачек набухающих растворимых солей и глин. У эмульсионных буровых растворов в качестве дисперсионной среды выступает эмульсия типа «вода в нефти», а дисперсионной фазой – глина. Буровой раствор, который приготовлен на основе эмульсии типа «вода в нефти» называется обращенным эмульсионным раствором или инвертной эмульсией.

Применение газообразных и аэрированных агентов за счет высоких скоростям восходящего потока в затрубном пространстве ускоряет вынос выбуренных частиц породы. Использование газообразных агентов облегчает проведение гидрогеологических наблюдений в скважинах. Кроме того, увеличивается коэффициент нефтегазоотдачи пласта.

Аэрированные буровые растворы представляют собой смеси пузырьков воздуха с промывочными жидкостями (водой, нефтеэмульсиями и др.) в соотношении до 30:1. Для повышения стабильности аэрированных растворов в их состав вводят реагенты - поверхностно-активные вещества и пенообразователи.

Аэрированные буровые растворы обладают теми же свойствами, что и жидкости, из которых они приготовлены (для глинистых растворов - образуют глинистую корку, обладают вязкостью и напряжением сдвига, сохраняют естественную проницаемость призабойной зоны пласта при его

вскрытии). Вместе с тем, большим преимуществом аэрированных жидкостей является возможность их применения в осложненных условиях бурения, при катастрофических поглощениях промывочных жидкостей, вскрытии продуктивных пластов с низким давлением [45].

1.5.3. Свойства буровых растворов

Продуктивность работы с использованием бурового раствора зависит от его качества. Особенно важными являются такие свойства, как плотность, водоотдача, вязкость, напряжение сдвига. Плотность измеряется при помощи ареометра, ее показатель варьируется в пределах 1000-2500 кг на кубометр, а вязкость условного типа определяется временем, за которое раствор в определенном объеме протекает из классической воронки. Существует также эффективная вязкость, которую измеряют вискозиметром, и она отображает соотношение напряжений в общем потоке и скоростного градиента.

Напряжение сдвига измеряют вискозиметром; стандартное значение колеблется в пределах 0-20 Па. Для измерения водоотдачи нужно знать объем фильтрата, который выделяется через очистное оборудование при перепаде давления за полчаса на 100 и более кПа.

Чтобы обеспечить максимальную продуктивность бурения, свойства растворов контролируют посредством ввода специальных реагентов и материалов для улучшения качества. Так, при необходимости уменьшения водоотдачи буровой раствор могут обработать реагентами на углещелочной основе, сульфитно-спиртовым составом, целлюлозными добавками, крахмалом модифицированного типа. Реологические качества достигаются посредством ввода в буровые растворы понизителей вязкости: к ним относятся, например, нитролигнин, полифенолы, фосфат и другие вещества.

Предотвращение проявлений воды, нефти и газа при повышенном давлении осуществляется посредством увеличения плотности состава: для этого в раствор вводят утяжелитель (бармит, мел, гематит). В состав также может быть добавлен пенообразователь или произведено аэрирование.

Антифрикционные качества растворов улучшаются посредством добавления

смазок (графит, нефть, гудрон и пр.), а для сохранения нужных свойств при высоких температурах во время эксплуатации буровые растворы обогащают хроматами кальция, натрия, антиоксидантами. Для пеногашения состав может быть дополнен резиновой крошкой, спиртовыми частицами или кислотами [46].

Обратные эмульсии в качестве бурового раствора используют, главным образом, для вскрытия продуктивных пластов с целью сохранения их коллекторских свойств, реже при проходке участков ствола скважин, представленных отложениями солей, набухающих глин и других пород, теряющих устойчивость при контакте с водными глинистыми растворами. Использование обратных эмульсий успешно используют при бурении скважин с высокими забойными температурами и при бурении с отбором керна для оценки водонасыщенности пласта.

В процессе бурения буровой раствор (эмульсия) контактирует с открытыми стенками ствола скважины, с наружной и внутренней поверхностью бурильных труб, но, главное, он имеет огромную площадь контакта с частицами выбуренной породы. Поэтому наличие высокой адсорбционной способности этих ПАВ может служить дестабилизирующим фактором для эмульсии. Кроме того, при снижении агрегативной устойчивости эмульсии возрастает фильтратоотдача по углеводородной среде, что приводит к чрезмерному росту вязкости. Свойства такой эмульсии приходится постоянно контролировать и вводить в ее состав дополнительные порции углеводородной среды и ПАВ.

В каждом отдельном случае к значениям технологических параметров обратной эмульсии предъявляют конкретные требования. Однако, главное условие при разработке составов эмульсий, используемых в качестве бурового раствора, - высокая степень агрегативной устойчивости, которая обеспечивается эмульгаторами и стабилизаторами. При выборе и разработке таких ПАВ необходимо учитывать не только их стабилизирующие свойства, но и адсорбционную способность к различным материалам [46-47].

ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования

1. Моно- и ди-алкилфосфаты на основе спиртов C₉-C₁₇ и фосфорного ангидрида.
2. Обратные эмульсии, содержащие алкилфосфаты в качестве эмульгаторов.

2.2. Используемое лабораторное оборудование

1. Определение плотности компонентов ОЭ: – ареометр АОН-1; пикнометр.
2. Приготовление обратных эмульсий – высокооборотистая мешалка (12000 об/мин).
3. Определение межфазного натяжения – сталагмометр.
4. Определение электростабильности – анализатор стабильности эмульсий OFITE.
5. Определение реологических параметров - ротационный вискозиметр OFITE 900.

2.3. Методы исследования

2.3.1. Методы определения плотности

Ареометрический метод

Плотность измеряли с помощью ареометра АОН-1 (ГОСТ 18481-81) [48]. Анализируемый образец помещают в чистый сухой цилиндр, выдерживают 20 мин в термостате при (20±1) °С, затем опускают ареометр. Отсчет по делению на шкале ареометра по нижней линии мениска ведут через 3-4 мин после погружения. За окончательный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,001 г/см³.

Пикнометрический метод

Плотность измеряют пикнометрическим методом по ГОСТ 3900-85 [49]. Пикнометр с установленным «водным числом» взвешивают с

погрешностью не более 0,0005 г, если вместимость пикнометра более 25 см³, и с погрешностью не более 0,0002 г, если вместимость пикнометра менее 25 см³.

Пикнометр заполняют испытуемым продуктом, закрывают пробкой, погружают до горловины в термостат или баню с температурой (20±1) °С и выдерживают до стабилизации уровня жидкости, избыток продукта отбирают. Пикнометр с испытуемым нефтепродуктом вынимают из бани, тщательно вытирают снаружи и взвешивают с указанной выше погрешностью:

$$\rho_4^t = \frac{m_3 - m_1}{m},$$

где m_1 - масса пустого пикнометра, г;

m_3 - масса пикнометра с продуктом, г;

m - «водное число» пикнометра, см³.

2.3.2. Определение межфазного натяжения на границе «вода – углеводород»

Межфазное натяжение на границе «вода-углеводород» определяли сталагмометрически по стандартной методике при помощи сталагмометра конструкции БашНИПИнефть (рис.2.1) [50].

Для определения межфазного натяжения на границе «вода - углеводород» предварительно готовили растворы химреагентов заданной концентрации в додекане, путем введения расчетного количества реагента в ту или иную фазу в зависимости от его преимущественной растворимости. Затем шприц заполняли жидкостью с меньшей плотностью (углеводородная фаза), а стакан - жидкостью с большей плотностью (водная фаза). При помощи микровинта выдавливали из капилляра каплю одной жидкости в другую. При достижении критического объема происходит отрыв капли от капилляра. Объем капли фиксировали в условных единицах и далее рассчитывали межфазное натяжение. Для установления адсорбционного

равновесия время выхода капли из капилляра должно составлять не менее одной минуты. Относительная погрешность измерений 5,0 %.

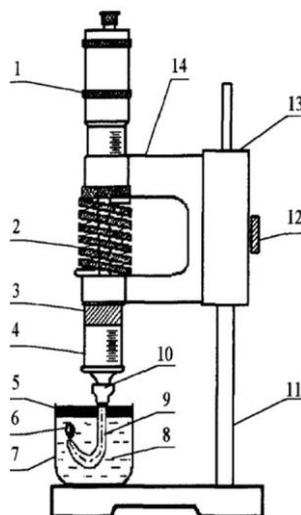


Рис 2.1. Принципиальная схема сталагмометра:

1 - микрометр, 2 - пружина, 3 - поршень, 4 - стеклянный шприц,
5 - слой углеводорода, 6 - капля, 7 - стакан, 8 - водная фаза, 9
капилляр,

10 - переходник, 11 - штатив, 12 – винт, 13 - втулка, 14 - скоба.

Межфазное натяжение на границе «вода – углеводород» рассчитывают по формуле:

$$\sigma = K_{ст} \cdot V_{к} \cdot (\rho_{в} - \rho_{ув}), \text{ где:}$$

σ - коэффициент поверхностного натяжения, мН/м;

$K_{ст}$ - постоянная капилляра;

$V_{к}$ - объем всплывшей капли в делениях микрометра;

$\rho_{в}$ - плотность водной фазы, г/см³;

$\rho_{ув}$ - плотность углеводородной фазы, г/см³.

2.3.3. Приготовление эмульсий

Приготовление обратных эмульсий проводят путем диспергирования в течение 4 часов водной (30 %) и углеводородной (70 %) фаз с добавкой эмульгатора при помощи высокооборотистой мешалки (скорость вращения 12000 об/мин). Для исследований готовят эмульсии с соотношением «углеводород:вода=70:30» с добавками синтезированных образцов алкилфосфатов в качестве эмульгаторов. Для стабилизации эмульсии в

систему дополнительно вводят 3,0 % извести. В качестве углеводородной фазы используют базовое масло «Лукойл», а водной – раствор хлорида кальция с плотностью 1180 кг/м³. Общий объем системы составляет 300 мл.

2.3.4. Метод определения электростабильности

Измерение стабильности обратной эмульсии проводят с использованием специального анализатора стабильности OFITE 131-50 (рис 2.2).



Рис 2.2. Прибор для определения электростабильности OFITE 131-50.

Сущность метода заключается в определении напряжения электропробоя - U , В - величины, определяемой разностью потенциалов в момент разряда тока между электродами, погруженными в испытуемую среду, косвенно характеризующей стабильность инвертных эмульсионных растворов на углеводородной основе.

Стакан со свежеприготовленной инвертной эмульсией и погруженным электродом взбалтывают в течение 10 секунд для обеспечения гомогенности и единой температуры эмульсии. Электрод удерживают так, чтобы он не касался дна или стенок стакана и проводят измерения. Разница между значениями величин электростабильности не должна превышать 5 %. За результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов трех определений, округленное до целого числа и выраженное в Вольтах.

2.3.5. Определение реологических параметров

Для определения реологических параметров обратных эмульсий использовали ротационный вискозиметр OFITE 900, который создает напряжение сдвига в анализируемых средах, помещенных в зазор коаксиальных цилиндров (рис. 2.3).



Рис 2.3. Ротационный вискозиметр OFITE 900.

Принцип действия ротационного вискозиметра основан на измерении момента силы сопротивления, создаваемого исследуемым продуктом при различных скоростях вращения внутреннего цилиндра (ротора) измерительного устройства, расчете напряжения сдвига и динамической вязкости. Момент силы сопротивления вращению определяется по закручиванию приводной пружины, которое измеряется датчиком угла вращения. Диапазон измерений вязкости зависит от размера и формы применяемого ротора, а также от скорости вращения. По углу закручивания нити при разной частоте вращения внешнего цилиндра определяют предельное статическое (SS, Pa) и динамическое напряжение сдвига ($\dot{\gamma}_P$, Pa) и пластическую вязкость (PV, cP) раствора.

2.3.6. Определение ГЛБ опытных образцов алкилфосфатов

В связи с тем, что объектом исследования служит не индивидуальное вещество, а комплекс веществ, с этой целью использовали метод титрования эмульгатора в системе диоксан:бензол. Метод исследования заключается в

следующем: в колбе для титрования готовили модельные смеси по 0,5 г, состоящих из двух эмульгаторов с известным значением ГЛБ. В качестве эталона использовали олеиновую кислоту с ГЛБ = 1,0 и Na — лаурил сульфат с ГЛБ = 40. ГЛБ полученных смесей рассчитывали по формуле:

$$ГЛБ_{смеси} = \frac{K_1 \times ГЛБ_1 + K_2 \times ГЛБ_2}{K_1 + K_2}$$

где ГЛБ₁ и ГЛБ₂ известные значения ГЛБ, K₁ и K₂ — количество эмульгаторов взятых для приготовления смесей.

Затем к модельной смеси эмульгаторов добавляли по 50,0 мл системы для титрования, состоящей из диоксана и бензола в соотношении 96:4. Полученный раствор эмульгаторов в бензоле титровали водой до появления устойчивого помутнения. Количество воды, пошедшей на титрование, называется «водное число». По полученным данным строили калибровочный график зависимости «водного числа» от ГЛБ модельных смесей эмульгаторов. Затем титровали по выше описанной методике 0,5 г исследуемого вещества и по определенному водному числу из калибровочного графика находили значение ГЛБ. После чего по найденному значению ГЛБ и классификации по Гриффину, табл. 3.3. относят вещество к той или иной группе поверхностно-активных веществ.

Глава 3
Глава изъята автором

Список литературы

1. Плетнева М.Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник.- Москва: Кламель, 2002. — С. 45-51.
2. Вережников В.Н. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: /В.Н. Вережников, И.И. Гермашева, М.Ю. Крысин// Учебно-методическое пособие:-Лань, 2015.- С.173-179.
3. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах /К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман// Издательство: "Лаборатория знаний", 2015.-С. 244-251.
4. Башкирцева Н.Ю. Поверхностно-активные вещества и методы исследования их свойств: учебно-методическое пособие /Н. Ю. Башкирцева, О. Ю. Сладовская. и др.// Издательство Казан. гос. технол. ун-та:- Казань, 2009: – С. 88-92.
5. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы:-Лань, 2015г.- С. 435-437.
6. Эмелло Г.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы. /Г.Г. Эмелло, Л.Я. Крысько, Е.О.Богдан// Метод. указ. к лабор. занят:- Минск: БГТУ, 2013 - С 4-8.
7. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение /Под науч. ред. Л. П. Зайченко. — СПб.: Профессия. 2005:- С. 190-193.
8. Кнуныанц И.Л. Химическая энциклопедия// Москва:Алкилфосфаты. 2012. С. 195-217.
9. Патент США, №2008478, 2011.
10. Варшавский С. П., Томилов А. П., Смирнов Ю.Л. Электрохимический способ получения моно- и ди-алклфосфатов //Журн. Всесоюз.хим.о-ва им. Д.И. Менделеева. - 2012. - Т.7, N 5. -С.598-599.
11. Чеголя А.С. Способ разделения моно и диалкиловых эфиров фосфорной кислоты/ Ю. Г. Титаренко, Л. А. Васкина, Л. А. Сохадзе, В. П. Щербак// Бюл. — 1973. — № 29.

12. Cuenca T., Complexes of Titanium in Oxidation State iv Comprehensive Organometallic Chemistry III, 2007, Ch. 4., 323.
13. Патент РФ №2200056, 2003
14. Moffatt J. G., Khorana H.G., Carbodiimides. VII. Tetra-p-nitrophenyl Pyrophosphate, a New Phosphorylating Agent. J.Amer.Chem. Soc., 2007, V.79, N 14, P.3741-3744.
15. Патент. США BO1F17/34, 2011.
16. Ryazanov Ya.A. Encyclopedia on boring solutions. – М. : Drilling, 2005. – P. 556-560.
17. Патент РФ № 2281385, 2006.
18. Лизунов А.В. Алкилфосфаты как новые комплексообразователи /А.В Лизунов, А.В. Хорошилов, А.В. Степанов, А.О. Бирюкова// Успехи в химии и химической технологии. - 2007. - №8. – С. 26-30.
19. Патент РФ № 389100 ,1973.
20. Патент РФ №1661364, 1989.
21. Anthony J. O’Lenick Jr. Surfactants: Strategic Personal CareIngredients. Allured Publishing Corporation.- USA: 2014. - P. 51-58.
22. Тарасова Г.И. Исследование реологических и электрических свойств обратных эмульсий, стабилизированных термолизным дефекатом ТД₆₀₀ / Г.И.Тарасова, О.Н. Шевага, Е.Н. Грачева, В.В.Тарасов, А.А. Хаертдинова // Вестник технологического университета. - 2015. - Т. 18, №6. - С. 90-93.
23. Копылова Л.Е. Коалесцентно – мембранное разделение прямых эмульсий: Дис. на соис. учен. степ. канд. тех. наук.– Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. - С 11-14.
24. Глущенко, В. Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности:- М.: Интерконтакт Наука, 2008. - 728 с.
25. Patent AU 383.823, Int. cl. B 01 J 13/00; B 01 F 17/16. Emulsifying agent for cationic emulsions.

26. Эмелло Г.Г., Крысько Л.Я., Богдан Е.О. Поверхностные явления и дисперсные системы. / Г.Г. Эмелло., Л.Я. Крысько, Е.О. Богдан// Метод. указ. к лабор. занят. - Минск: БГТУ, 2013. - С 4-8.
27. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. 5-е изд., стер. – СПб.: Издательство «Лань», 2010. - С 247-258.
28. Кварцов С.А. Разработка эмульсионных буровых растворов методом механохимической активации: Автореф. дис. на соис. учен. степ. канд. тех. наук.– Москва: ВНИИГАЗ, 2011. – 25 с.28. Nussel H., Buchs A. Bitumen Emulsionen - Bitumen, Teere. Asphalte-Peche, 2007.-N 1.-P. 15-17.
29. В. Emulsionen. Т. 2 // Tenside Deterggents.-2009.-В. 16.-N 6.-S. 288-297.
30. Bennett, H. Commercial Waxes: Natural and Synthetic. / H. Bennett. - NY, Bennett Press
31. Патент РФ № 2164812, 2001.
32. Тамбиев П.Г., Голик В.И. Применение эмульсий в производстве взрывчатых веществ для горных работ // Горные науки и технологии. - 2012. - №1. - С 73-79.
33. Joo-Hee Hong, Byoung-Sik Kim and Dok-Chan Kim. Demulsification of OilWater Emulsions by Microwave Irradiation. Korean Chem. Eng. Res., Vol. 42, No. 6, December, 2004, pp. 662-668.
34. Волков А.А., Балашова В.Д., Коновальчук О.Ю. К вопросу разрушения стабильных водонефтяных эмульсий //Нефтепромысловое дело. – 2013. – №5. – С. 40-42.
35. Nussel H., Buchs A. Bitumen Emulsionen - Bitumen, Teere. Asphalte-Peche, 2007.-N 1.-P. 15-17.
36. Ситдикова С.Р. Применение химических реагентов для совершенствования подготовки нефти: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. УГНТУ. – Уфа, 2003. – 23 с.
37. Просеков А.Ю. Реологические свойства оболочек капсул из растительных аналогов фармацевтического желатина /А.Ю. Просеков, Е.В.

Ульрих, О.О. Бабич, С.А.Сухих //Современные проблемы науки и образования.- 2015. - №4. С. 568-575.

38. Рогачев М.К. Реология нефти и нефтепродуктов: Учебное пособие /М.К. Рогачев, Н.К. Кондрашева// Уфа: Изд-во УГНТУ, 2010. - 89 с.

39. Келбалиев Г.И. Модели фильтрации аномальных нефтей в пористом пласте /Г.И. Келбалиев, А.Г. Рзаев, С.Р. Расулов, Л.В. Гусейноваи др.// Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. - 2014. - №4. - С. 54-58.

40. Матвеевко В.Н. Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. Моск. ун-та, сер. 2, Химия. – 2011. -Т. 52, №4. - С. 243-276.

41. Mohammad Mydul Alam, Yuki Sugiyama, Kei Watanabe, KenjiAramaki. Phase Behavior and Rheology of Oil - Swollen Micellar Cubic phase and Gel Emulsions in Nonionic Surfactant Systems // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – № 333. – P. 432-448.

42. Перминов А.В. Движение жидкостей с различной реологией во внешних силовых полях: Дис.насоиск. учен. степ. докт. физико-мат. наук. - Пермь: ПГНИУ, 2015. - С 23-26.

43. Шарова, О.Ю. Совершенствование технологии и оборудования для приготовления и обработки буровых растворов. Практические аспекты нефтепромысловой химии: тез. докл. Всерос. науч. - практ. конф. с международным участием. - Уфа, 2011. - С. 53-54.

43. Орлов Г.А. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче / Г.А. Орлов, М.Ш. Кендис, В.Н. Глущенко// М.:Недра, 2001. – С. 186-190.

44. Ryazanov Ya.A. Encyclopedia on boring solutions. – М. : Drilling, 2005. – P. 556-560

45. Aveyard R. The resolution of water in crude oil emulsion by addition of lop molar mass demulsifiers / R. Aveyard, B. Binks, P. Fletcher // Progr. Colloid and Polim. Sei. 1990. - V.81P. 271 -275.

46. Губайдуллин Ф.Р. Влияние химических реагентов, применяемых при добыче нефти на устойчивость нефтяных эмульсий / Ф.Р. Губайдуллин, О.С. Татьяна, Т.Ф. Космачева и др.// Нефтяное хозяйство. 2003. -№ 8. — С. 68–70.

47. Попов С.Г. Исследование и разработка технологии применения реверсивно-инвертируемых эмульсионных промывочных жидкостей при бурении скважин: Автореф. дис. канд. техн. наук. - Уфа: УГНТУ, 2016.-С 65 - 78.

48. ГОСТ 18481 – 81 Ареометры и цилиндры стеклянные. Общие технические условия (с Изменениями № 1,2,3,4) . – М.: Стандартиформ, 2007. – 22 с.

49. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности (с Изменением №1). - ИУС N 6, 2010.

50. РД 39-3-1273-85 Руководство по тестированию химических реагентов для обработки призабойной зоны пласта добывающих и нагнетательных скважин. – Москва: ОНТИ, 1986.