

УДК 665.7.033.28

И.Н.Евдокимов, А.П.Лосев, В.М.Подгорнов

Определение предельных концентраций ПАВ в скважинных растворах с использованием методов рефрактометрии

Реферат.

Оптимальные условия применения технологических растворов выявлены путем построения фазовых диаграмм промышленных поверхностно-активных реагентов. Для определения критических линий на фазовых диаграммах результаты измерений межфазного натяжения дополнены данными, полученными методом рефрактометрии растворов.

Определение предельных концентраций ПАВ в скважинных растворах при реальных температурах производственных процессов необходимо для обеспечения эффективного регулирования межфазных натяжений в скважинных и пластовых условиях. В этой связи инструментальные методы определения фазовых превращений в водных растворах ПАВ имеют практическое значение и расширяют возможности поиска оптимальных составов для обработки продуктивных пластов.

Диапазоны оптимальных условий применения водных растворов ПАВ в значительной мере определяются такими параметрами как температура и концентрация. Существуют критические значения этих параметров, при которых происходят резкие изменения фазового состояния молекул ПАВ в растворах. Для практических приложений важно иметь простые методики оценки этих критических значений в растворах разнообразных реагентов, используемых при обработке нефтяных пластов. Подобные растворы работают в условиях переменных температур и давлений, находясь в постоянном контакте с большой поверхностью твёрдой фазы (скелет породы пласта, наполнители жидкостей вскрытия и гидроразрыва пласта и др.).

Новые реагенты ЗАО «Химеко-ГАНГ» получили широкое распространение в промышленности. Так, компании «Роснефть», «Сургутнефтегаз» и «Сибнефть» используют катионный ПАВ «Нефтенол-ГФ» для интенсификации добычи нефти, удаления связанной воды из пласта, гидрофобизации поровой поверхности, а также как компонент буровых растворов при первичном вскрытии продуктивных пластов. «Нефтенол-К» используют в составе ПАВ-кислотных композиций при обработке призабойных зон

нагнетательных и добывающих скважин. Несмотря на широкое практическое применение, свойства этих реагентов недостаточно изучены.

Следует отметить, что реагенты «Химеко-ГАНГ», как и большинство других коммерческих реагентов, являются смесями нескольких индивидуальных ПАВ. В связи с этим теоретическое предсказание свойств подобных сложных реагентов не представляется возможным. Например, известно, что при адсорбции двух или нескольких ПАВ наблюдается их взаимное вытеснение [1], вследствие чего вещества в смеси адсорбируются иначе, чем в однокомпонентных растворах. В подобной ситуации проведение детальных лабораторных исследований не имеет альтернативы.

Для определения оптимальных условий применения реагентов «Химеко-ГАНГ» были проведены измерения влияния концентрации ПАВ на межфазное натяжение растворов при строго контролируемых температурах. Методика подобных измерений с помощью сталагмометра с воздушным термостатом разработана на кафедре бурения нефтяных и газовых скважин РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина [2]. Для учета условий реальных месторождений, межфазное натяжение σ определяли на границе раствора ПАВ с керосином, который выступал в качестве модели пластовой нефти. Диапазон объемных концентраций реагентов в исследованных растворах – от 0,1 до 1,0 %. Каждый из растворов тестировался при температурах от 20 до 55⁰С, при этом жидкости, используемые для определения межфазного натяжения, предварительно выдерживались при температуре опыта в течение получаса.

На рисунке 1 представлены зависимости межфазного натяжения σ растворов нефтенола-ГФ от концентрации c реагента в растворе при температурах 30⁰С (сплошная кривая) и 50⁰С

(пунктир). На обеих кривых виден излом в области концентраций 0,25 - 0,5 %, являющийся характерным признаком некоторой критической концентрации агрегирования (ККА) в растворах ПАВ. При надлежащих условиях ККА совпадает с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) [1,3]. В то же время, данные рис. 1 показывают, что величина ККА может изменяться под влиянием температуры.

Для выявления температурных закономерностей образования молекулярных агрегатов в водных растворах реагентов «Химеко-ГАНГ» был использован метод рефрактометрии. К преимуществам рефрактометрического метода относятся малое время и простота измерений, а также доступность оборудования (в экспериментах был использован стандартный рефрактометр ИРФ-454 Б2М). Измерения показателя преломления проводили в проходящем свете ($\lambda = 630$ нм), в диапазоне температур 10-60 °С.

Измерения показателя преломления растворов n были проведены для тех же диапазонов концентраций ПАВ, что и в измерениях межфазного натяжения. Анализ рефрактометрических измерений предполагает [4,5] нахождение величины рефракции раствора R . В «идеальных» двухкомпонентных растворах рефракция должна являться аддитивным параметром :

$$R_{\text{ид. раствора}} = R_1 + R_2 = \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \cdot \varphi_1 + \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \right) \cdot \varphi_2, \quad (1)$$

где $n_{1,2}$ – показатели преломления компонент, $\varphi_{1,2}$ – их объёмные доли. Отклонение измеренной величины рефракции $R_{\text{экс.}}$ от «идеального» значения $R_{\text{ид. раствора}}$ свидетельствует о наличии значительных межмолекулярных взаимодействий в неидеальном

растворе. Количественной мерой «неидеальности» раствора может служить «избыток рефракции» IR , определяемый из соотношения:

$$IR = (R_{\text{эксп.}} - R_{\text{ид.раствора}}) \quad (2)$$

Экстремумы на зависимостях IR от концентрации, температуры и других параметров указывают на возникновение в растворе надмолекулярных структур (мицелл, либо иных молекулярных агрегатов).

На рисунке 2 показано влияние температуры на величину избытка рефракции растворов нефтенола-ГФ с концентрациями 0,1% и 0,25%. Видно, что во всех растворах избыток рефракции имеет положительный знак, то есть при исследованных концентрациях и температурах свойства растворов реагентов существенно отличаются от идеальных. Наличие хорошо выраженных экстремумов на приведенных кривых подтверждает высокую чувствительность рефрактометрии как метода исследования структурных изменений в скважинных растворах. Из рис. 2 видно, что при любых концентрациях нефтенола-ГФ наиболее заметным является максимум IR при температурах 35-40°C. По имеющимся литературным данным [1,3], данную критическую температуру можно интерпретировать как температуру Крафта (ТК). Температура Крафта - минимальная температура, при которой в водном растворе могут существовать мицеллы ПАВ, условия возникновения которых определяются критической концентрацией ККМ. При температурах, меньших ТК, критическая концентрация ККА определяет предел растворимости ПАВ и возможность образования лишь неупорядоченных агрегатов молекул, либо кристаллов [3].

По измеренным значениям критических параметров были построены фазовые диаграммы реагентов ЗАО «Химеко-ГАНГ» в водных растворах. На рисунке 3 показана подобная фазовая диаграмма для нефтенола-ГФ. Пунктирная линия соединяет значения критических концентраций ККА и КKM. Сплошная линия описывает поведение критических температур ТК. Точку пересечения обеих линий обычно называют точкой Крафта [3]. В исследованном диапазоне температур и концентраций на фазовой диаграмме присутствуют четыре характерные области.

При температурах, меньших ТК, мицеллы ПАВ не образуются и в области малых концентраций (I) в растворе находятся молекулы реагента, а при концентрациях, превышающих предел растворимости (область II), возможно образование осадков реагента.

При температурах, больших ТК, растворимость реагента резко возрастает. Если концентрации реагента выше КKM (область IV), увеличение растворимости происходит за счет формирования все большего количества мицелл ПАВ, в то время как содержание мономеров реагента остается постоянной [1,3].

С практической точки зрения, одним из основных признаков, определяющим эффективность реагентов в технических растворах для обработок призабойных зон скважин, является минимизация коэффициента межфазного натяжения. Как видно из рис.1, малое натяжение характерно для растворов с концентрациями, превышающими как ККА, так и КKM (то как для области II, так и для области IV на фазовой диаграмме рис. 3). Дополнительные критерии оптимальности применения реагента определяются особенностями взаимодействия технических растворов с пористой средой нефтенасыщенного пласта. Поры и каналы породы-коллектора имеют довольно малые размеры, порой сопоставимые с

размерами частиц дисперсной фазы раствора, поэтому существенно, какой именно тип агрегатов молекул реагента присутствует в данных условиях.

Область IV на фазовой диаграмме отражает условия существования мицеллярного раствора реагента. При адсорбции ПАВ поверхностью скелета породы мицеллы, распадаясь, поддерживают необходимую поверхностную активность раствора. Обладая хорошей растворимостью, мицеллы остаются в растворе и не ухудшают фильтрационные свойства продуктивного пласта. Для области же II на фазовой диаграмме характерно присутствие в растворе неупорядоченных агрегатов молекул и склонность к выпадению осадков реагента. В процессе фильтрации молекулы реагента могут образовывать частицы коллоидных размеров [1], откладываться на скелете породы и значительно снижать проницаемость каналов.

Таким образом, практически важным результатом проведённых экспериментов явилось выявление оптимальных условий эффективного применения реагентов ЗАО «Химеко-ГАНГ», определяемых границами области IV на фазовой диаграмме. В частности, исследованные реагенты можно рекомендовать к применению только в условиях достаточно высоких температур. Это ограничение лимитирует географию использования реагентов. Так, пластовые температуры месторождений Татарстана и Башкирии не превышают 25 – 27⁰С. Из фазовой диаграммы рис.3 видно, что нижняя граница оптимальной области IV соответствует температурам не менее 35⁰С. Такие условия существуют в продуктивных пластах нефтяных месторождений Западной Сибири, имеющих средние температуры 70 – 80⁰С.

Отработанная в работе методика измерений проста и может применяться в промышленных лабораториях для получения оперативной информации о свойствах скважинных растворов.

Авторы благодарны И.А. Ведищеву, Н.Ю. Елисееву и Винсенту Фабири за помощь в проведении и обсуждении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бабалян Г.А., Кравченко И.И., Мархасин И.Л., Рудаков Г.В. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 284 с.*
- 2. Подгорнов В.М., Ведищев И.А. Практикум по заканчиванию скважин. – М.: Недра, 1985. – 256 с.*
- 3. L.L. Scharrm, Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, Cambridge, 2000.*
- 4. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1974. – 400 с.*
- 5. J.A. Padrón, R. Carrasco, R.F. Pellón, – J. Pharm. Pharmaceut. Sci., 2002, v. 5 (3), p. 258–259.*

**РГУ нефти и газа
им. И.М. Губкина**

Рисунок 1. Зависимость межфазного натяжения σ растворов нефтена-ГФ от концентрации c реагента при температурах 30°C (сплошная кривая) и 50°C (штриховая кривая).

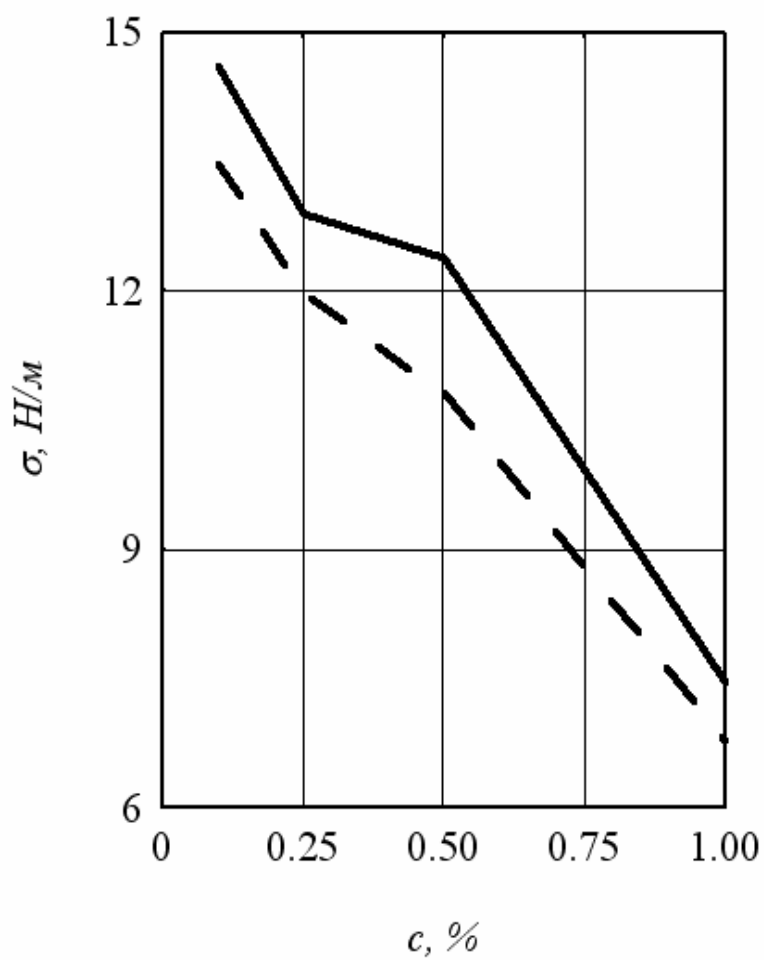


Рисунок 2. Зависимость избытка рефракции IR растворов нефтенола-ГФ от температуры t при концентрации реагента 0,1% (сплошная кривая) и 0,25% (штриховая кривая).

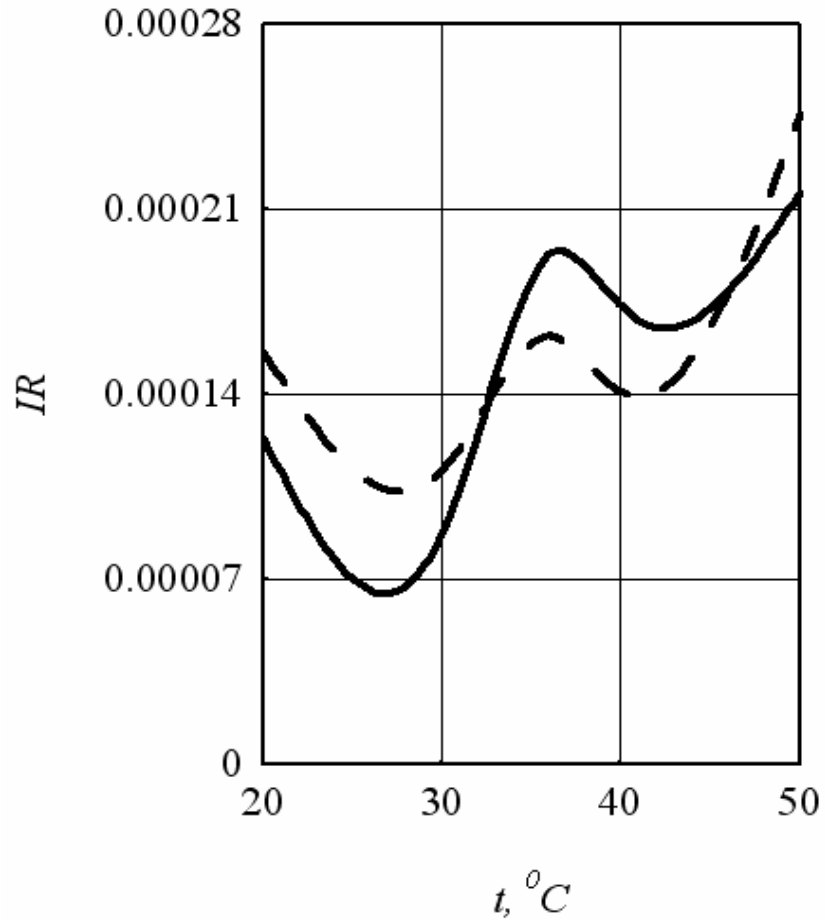


Рисунок 3. Фазовая диаграмма состояния реагента нефтенол-ГФ в водном растворе.

