

УДК 622.276; 661.185; 544.7

М.А. Силин, д.х.н.; **Л.А. Магадова**, д.т.н.; e-mail: magadova0108@himeko.ru; **Е.Г. Гаевой**, к.х.н.; **М.С. Подзорова**, аспирант, e-mail: podzorova22@yandex.ru; **М.М. Мухин**, м.н.с., e-mail: mmm@himeko.ru, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ) РАЗЛИЧНОГО ТИПА, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СОСТАВЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ¹

В работе представлены результаты физико-химических исследований по определению совместимости различных минерализованных сред с ПАВами в различных концентрациях при температурах 25 °С и 80 °С. В качестве минерализованных сред применялись водные солевые растворы хлорида натрия; хлорида калия; хлорида кальция и модельные воды минерализацией 15 г/л и 200 г/л. Из полученных данных установлено, что только применение Алдинола-МК и Нефтеноло К марки С-30 позволяет получить прозрачные, однородные, устойчивые системы на основе всех испытуемых минерализованных сред при массовом содержании ПАВ в диапазоне от 0,01 до 2,0 % масс. и при температурах от 25 °С до 80 °С.

Большинство крупных месторождений нефти и газа России находится на поздней стадии разработки, для которой характерны падающая добыча углеводородного сырья и рост бездействующего фонда скважин.

На современном уровне развития технологий эксплуатации и ремонта нефтяных и газовых скважин применение рабочих агентов является технологически необходимым. В большинстве случаев это растворы и составы на водной основе, которые должны обладать регулируемым воздействием, прежде всего на породы призабойной зоны пласта. При этом определяющим условием является правильный выбор типа и состава жидкости, которая должна успешно решать задачи безаварийной проводки скважин при бурении и сохранения фильтрационно-емкостных свойств продуктивного пласта при их освоении и ремонте. С этой целью все чаще применяются модифицирован-

ные технологические жидкости (ТЖ), которые обеспечивают успешное проведение тех или иных технологических операций, от которых зависят качество строительства, продуктивность и длительность эксплуатации скважины как капитального сооружения.

Для исключения неблагоприятного воздействия ТЖ на нефтенасыщенный пласт используются облагораживающие добавки. В настоящее время в качестве таких облагораживающих добавок применяются поверхностно-активные вещества. При добавлении ПАВ происходит снижение межфазного натяжения раствора на границе с углеводородами, а некоторые катионные ПАВ снижают также скорость коррозии, набухание глин [1, 3].

Применение химических веществ без учета совместимости с технологическими процессами и между собой может вызвать дополнительные технологические операции и привести к

дополнительным затратам, связанным с устранением негативных последствий их применения [2].

Исходя из механизма вытеснения ПАВ, главными требованиями, которым должны удовлетворять ПАВ, являются высокая поверхностная активность на границе «нефть – вода» и низкая адсорбция на поверхности породы пласта [3]. Также при подборе ПАВ приходится учитывать минералогический состав пород пласта, химический состав пластовой и нагнетаемой вод, пластовую температуру [4].

В рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» в РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина с помощью современных методов и оборудования были проведены экспериментальные исследования по изучению поверхностно-активных свойств известных ПАВ, применяемых в составах технологических

¹ Проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.»

Таблица 1. Рекомендации по использованию ПАВ в различных средах при 25 °С

Растворитель	ПАВы, рекомендуемые к применению в данном растворителе
Дистиллированная вода	Алдинол-МК, концентрат ГФ-1, Нефтенол ВКС-Н, Нефтенол ВВД, Нефтенол ГФ, Нефтенол К марки НК-40, Нефтенол К марки С-30
Модельная вода с минерализацией 15 г/л	Алдинол-МК, концентрат ГФ-1, Нефтенол ВКС-Н, Нефтенол ВВД, Нефтенол К марки С-30
Модельная вода с минерализацией 200 г/л	Алдинол-МК, концентрат ГФ-1, Нефтенол ВВД, Нефтенол К марки НК-40, Нефтенол К марки С-30
Водный раствор KCl	Алдинол-МК, концентрат ГФ-1, Нефтенол ВВД, Нефтенол К марки НК-40, Нефтенол К марки С-30
Водный раствор NaCl	Алдинол-МК, концентрат ГФ-1, Нефтенол ВВД, Нефтенол К марки С-30
Водный раствор CaCl ₂	Алдинол-МК; Нефтенол ГФ, Нефтенол К марки НК-40, Нефтенол К марки С-30

жидкостей. Также в ходе НИР было изучено влияние природы ПАВ, концентрации ПАВ, температуры и минерализации среды на устойчивость технологических жидкостей, содержащих в своем составе ПАВ; исследовано влияние концентрации ПАВ в растворе, минерализации и типа ПАВ на межфазное натяжение растворов ПАВ на границе с углеводородной фазой.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования стали 8 поверхностно-активных веществ различного типа и строения, применяемые в настоящее время в составе технологических жидкостей, и 6 растворителей различной плотности и минерализации. ПАВ исследовались в диапазоне концентраций от 0,01% до 2,0% масс.

ПАВы:

- Алдинол-МК (ТУ 2483-006-70240705-2007);
- Концентрат ГФ-1 (ТУ 2482-054-53501222-2006);
- Нефтенол БС (ТУ 2483-023-17197708-97);
- Нефтенол ВВД марки ЗТ (ТУ 2483-015-17197708-97);
- Нефтенол ВКС-Н (ТУ 2483-025-54651030-2008);
- Нефтенол ГФ (ТУ 2484-035-17197708-97);
- Нефтенол К марки НК-40 (ТУ 2483-065-17197708-2002);
- Нефтенол К марки С-30 (ТУ 2483-065-17197708-2002).

Растворители:

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- модельная вода с минерализацией 15 г/л ($\rho_{20} = 1,009 \text{ г/см}^3$);

- модельная вода с минерализацией 200 г/л ($\rho_{20} = 1,123 \text{ г/см}^3$);
- водный раствор хлорида натрия ($\rho_{20} = 1,18 \text{ г/см}^3$);
- водный раствор хлорида калия ($\rho_{20} = 1,14 \text{ г/см}^3$);
- водный раствор хлорида кальция ($\rho_{20} = 1,35 \text{ г/см}^3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАВ

Исследование растворимости ПАВ
Растворимость и устойчивость растворов ПАВ при 25 °С оценивались визуально на фоне листа белой бумаги в проходящем свете сразу после приготовления и периодически в течение интервала времени от 2 ч. до 3 сут. Если по истечении 3 дней раствор сохранял прозрачность, то ПАВ в данном растворителе считался растворимым и использовался в дальнейших исследованиях. Если наблюдалось выпадение осадка, отделение ПАВ в отдельную фазу или помутнение раствора («высаливание»), исследования

ПАВ в данном растворителе не продолжались.

Результаты исследования растворимости ПАВ при комнатной температуре представлены в зависимости от растворителя в таблице 1. Данная таблица носит рекомендательный характер при выборе ПАВ в зависимости от растворителя.

Как видно из таблицы 1, во всех исследуемых средах при концентрации ПАВ 0,01–2,0% растворимы только Алдинол-МК и Нефтенол К марки С-30. Самые худшие результаты – у Нефтенола БС и Нефтенола ГФ, которые фактически не прошли тест на растворимость, что свидетельствует о невозможности их применения в условиях минерализованных сред.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ПАВ НА ГРАНИЦЕ С УГЛЕВОДОРОДНОЙ ФАЗОЙ

Вторым этапом было исследование межфазного натяжения растворов ПАВ на границе с углеводородной фазой. Для каждого образца ПАВ в конкретном рас-



Рис. 1. Фотография тензиометра Data Physics SVT-20N

Таблица 2. Межфазное натяжение растворов Алдинола-МК в различных средах на границе с керосином ТС-1

Растворитель	Межфазное натяжение раствора, мН/м, при концентрации Алдинола-МК в растворе, % масс.							
	0	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00	1,50	2,00
Дистиллированная вода	28,03	4,81	2,66	2,37	2,22	2,11	2,22	2,29
Модельная вода 15 г/л ($\rho_{20} = 1,009$ г/см ³)	23,52	2,40	1,40	1,33	1,18	1,21	1,21	1,30
Модельная вода 200 г/л ($\rho_{20} = 1,123$ г/см ³)	15,92	2,23	1,03	0,85	0,74	0,70	0,71	0,72
Водный раствор хлорида натрия ($\rho_{20} = 1,18$ г/см ³)	27,16	2,62	0,69	0,55	0,46	0,42	0,46	0,50
Водный раствор хлорида калия ($\rho_{20} = 1,14$ г/см ³)	19,91	2,06	0,69	0,56	0,52	0,58	0,58	0,64
Водный раствор хлорида кальция ($\rho_{20} = 1,35$ г/см ³)	13,84	2,88	2,02	1,98	1,95	1,94	1,94	1,96

Таблица 3. Межфазное натяжение растворов Нефтенала ВКС-Н в различных средах на границе с керосином ТС-1

Растворитель	Межфазное натяжение раствора, мН/м, при концентрации Нефтенала ВКС-Н в растворе, % масс.							
	0	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00	1,50	2,00
Дистиллированная вода	28,03	3,75	1,82	1,42	1,09	1,01	1,00	0,95
Модельная вода 15 г/л ($\rho_{20} = 1,009$ г/см ³)	23,52	3,21	1,48	1,12	0,82	0,76	0,82	0,76

Таблица 4. Межфазное натяжение растворов концентрата ГФ-1 в различных средах на границе с керосином ТС-1

Растворитель	Межфазное натяжение раствора, мН/м, при концентрации ГФ-1 в растворе, % масс.							
	0	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00	1,50	2,00
Дистиллированная вода	28,03	24,14	19,59	17,44	6,08	3,39	3,24	3,39
Модельная вода 15 г/л ($\rho_{20} = 1,009$ г/см ³)	23,52	12,50	6,04	4,73	4,55	4,49	4,43	4,52
Модельная вода 200 г/л ($\rho_{20} = 1,123$ г/см ³)	15,92	2,51	1,68	1,55	1,60	1,68	1,75	1,72
Водный раствор хлорида натрия ($\rho_{20} = 1,18$ г/см ³)	27,16	2,31	0,92	0,75	0,75	0,92	0,92	1,04
Водный раствор хлорида калия ($\rho_{20} = 1,14$ г/см ³)	19,91	2,28	1,40	1,37	1,40	1,52	1,61	1,62

Таблица 5. Межфазное натяжение растворов Нефтенала ВВД марки ЗТ в различных средах на границе с керосином ТС-1

Растворитель	Межфазное натяжение раствора, мН/м, при концентрации Нефтенала ВВД в растворе, % масс.							
	0	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00	1,50	2,00
Дистиллированная вода	28,03	9,50	5,84	5,06	4,71	4,70	4,66	4,62
Модельная вода 15 г/л ($\rho_{20} = 1,009$ г/см ³)	23,52	8,32	4,10	3,64	3,40	3,37	3,28	3,25
Модельная вода 200 г/л ($\rho_{20} = 1,123$ г/см ³)	15,92	2,49	1,27	0,92	0,57	0,56	0,55	0,52
Водный раствор хлорида натрия ($\rho_{20} = 1,18$ г/см ³)	27,16	2,27	0,97	0,79	0,59	0,55	0,51	0,50
Водный раствор хлорида калия ($\rho_{20} = 1,14$ г/см ³)	19,91	3,37	1,74	1,15	0,88	0,85	0,82	0,79

творителе было измерено межфазное натяжение раствора ПАВ на границе с углеводородом методом вращающейся капли при помощи тензиометра Data Physics SVT-20N (рис. 1). Во время

данного исследования температура системы составляла 20 °С, в качестве углеводородной среды во всех опытах использовался керосин ТС-1 по ГОСТ 10227. Скорость вращения соответство-

вала скорости вращения, при которой формировалась капля керосина. Для каждого образца ПАВ измерение проводилось в течение 500 секунд с интервалом в 1 секунду, за результат опыта

Таблица 6. Межфазное натяжение растворов Нефтенала К марки НК-40 в различных средах на границе с керосином ТС-1

Растворитель	Межфазное натяжение раствора, мН/м, при концентрации Нефтенала К в растворе, % масс.							
	0	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00	1,50	2,00
Дистиллированная вода	28,03	10,22	5,01	3,89	3,38	3,35	3,27	3,09
Модельная вода 15 г/л ($\rho_{20} = 1,009 \text{ г/см}^3$)	23,52	5,33	3,97	3,45	3,21	3,06	2,85	2,79
Модельная вода 200 г/л ($\rho_{20} = 1,123 \text{ г/см}^3$)	15,92	4,19	2,27	1,79	1,41	1,40	1,33	1,29
Водный раствор хлорида калия ($\rho_{20} = 1,14 \text{ г/см}^3$)	19,91	2,18	1,27	1,09	0,85	0,79	0,73	0,73
Водный раствор хлорида кальция ($\rho_{20} = 1,35 \text{ г/см}^3$)	13,84	4,25	2,52	2,08	1,94	1,92	1,91	1,87

Таблица 7. Межфазное натяжение растворов Нефтенала К марки С-30 в различных средах на границе с керосином ТС-1

Растворитель	Межфазное натяжение раствора, мН/м, при концентрации SS-30 в растворе, % масс.							
	0	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00	1,50	2,00
Дистиллированная вода	28,03	4,50	1,25	0,65	0,56	0,55	0,60	0,68
Модельная вода 15 г/л ($\rho_{20} = 1,009 \text{ г/см}^3$)	23,52	5,46	1,08	0,71	0,64	0,63	0,67	0,63
Модельная вода 200 г/л ($\rho_{20} = 1,123 \text{ г/см}^3$)	15,92	8,04	1,06	0,59	0,58	0,58	0,58	0,58
Водный раствор хлорида натрия ($\rho_{20} = 1,18 \text{ г/см}^3$)	27,16	4,80	1,50	0,83	0,82	0,82	0,82	0,80
Водный раствор хлорида калия ($\rho_{20} = 1,14 \text{ г/см}^3$)	19,91	2,50	0,82	0,65	0,53	0,54	0,55	0,56
Водный раствор хлорида кальция ($\rho_{20} = 1,35 \text{ г/см}^3$)	13,84	3,03	1,13	0,88	0,80	0,77	0,77	0,80

Таблица 8. Межфазное натяжение водных растворов Нефтенала ГФ на границе с керосином ТС-1

Растворитель	Межфазное натяжение раствора, мН/м, при концентрации Нефтенала ГФ в растворе, % масс.							
	0	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00	1,50	2,00
Дистиллированная вода	28,03	7,56	2,51	1,75	1,27	1,09	0,87	0,87

принималось среднее арифметическое значение межфазного натяжения в интервале времени измерения 250–500 секунд. Для каждой концентрации ПАВ в растворе проводилось не менее двух независимых измерений, полученные результаты усреднялись.

Результаты исследования межфазного натяжения растворов ПАВ на границе с керосином ТС-1 методом вращающейся капли обобщены и представлены в таблицах 2–8 для каждого ПАВ.

Как видно из таблиц 2–8, Нефтенал К марки С-30 и Алдинол-МК наиболее эффективно снижают межфазное натяжение солевых растворов на границе с углеводородом. Однако Алдинол-МК уступает Нефтеналу К марки С-30 при исследовании в тяжелых солевых растворах на основе хлорида кальция (в соответствии с таблицами 2 и 7). Так, при добавлении к раствору хлорида

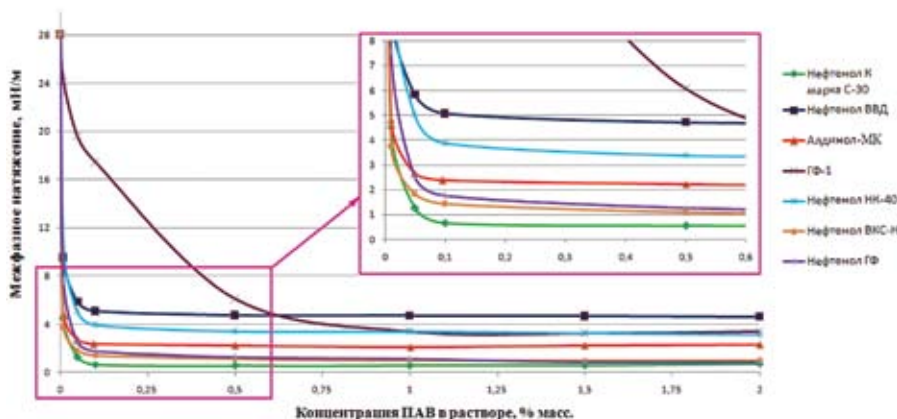


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения водных растворов ПАВ на границе с углеводородом от концентрации ПАВ в растворе

кальция 0,5 % масс. Нефтенала К марки С-30 межфазное натяжение раствора на границе с керосином ТС-1 снижается с 13,84 мН/м до значения 0,80 мН/м, а при добавлении 0,5 % масс. Алдинола-МК – только до 1,94 мН/м.

Результаты исследования межфазного натяжения растворов ПАВ на границе с углеводородом (керосин ТС-1) были обобщены и систематизированы. Для лучшего восприятия информации на основании полученных

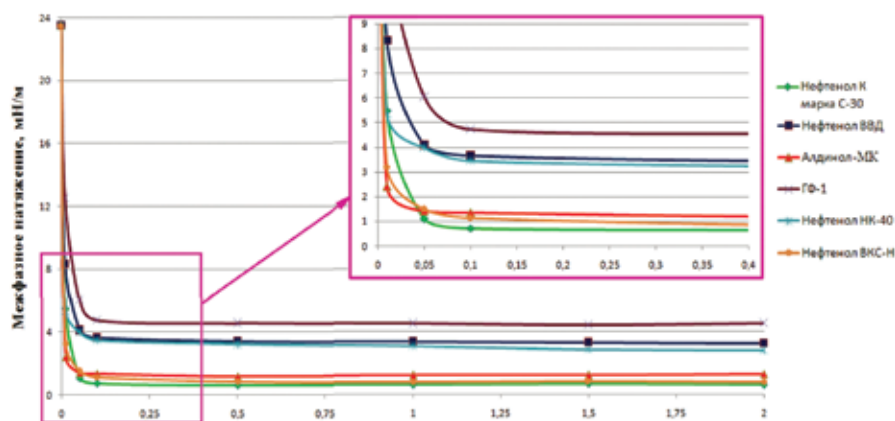


Рис. 3. Зависимость межфазного натяжения растворов ПАВ с минерализацией 15 г/л на границе с углеводородом от концентрации ПАВ в растворе

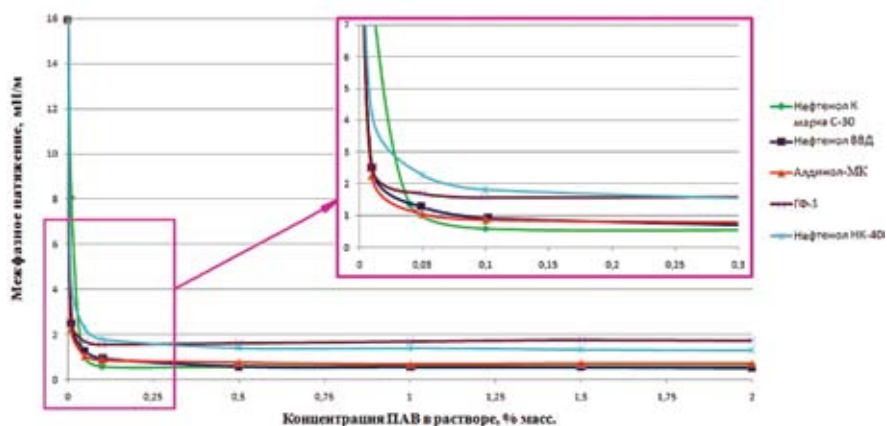


Рис. 4. Зависимость межфазного натяжения растворов ПАВ с минерализацией 200 г/л на границе с углеводородом от концентрации ПАВ в растворе

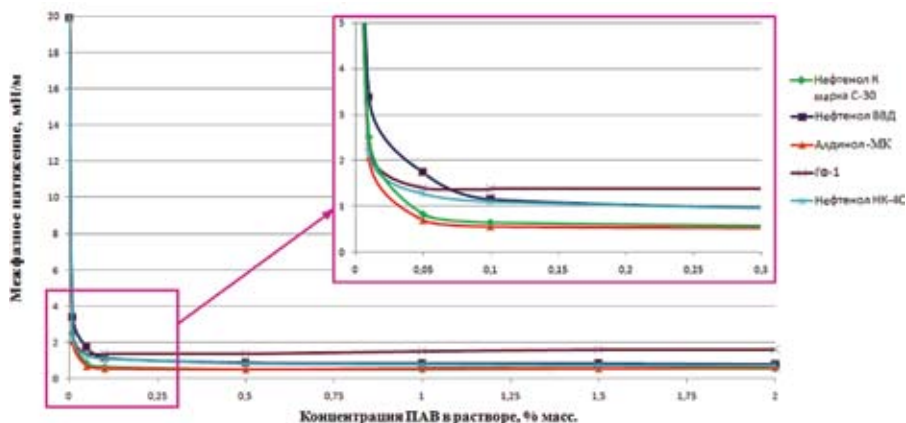


Рис. 5. Концентрационная зависимость межфазного натяжения растворов ПАВ в КС1 на границе с углеводородом

данных (табл. 2–8) построены графики зависимости межфазного натяжения растворов ПАВ в конкретном растворителе на границе с углеводородной средой от концентрации ПАВ в растворе. Полученные для каждого ПАВ концентрационные зависимости межфазного натяжения объединены по растворителям и представлены на рисунках 2–7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ РАСТВОРОВ ПАВ

Заключаящей стадией исследования ПАВ стало исследование термостабильности растворов ПАВ. Устойчивость растворов ПАВ к термосолевой агрессии является одной из важных характеристик ПАВ, влияющих на применение ПАВ в составе технологических жидкостей.

Термостабильность анализируемых растворов ПАВ (концентрация ПАВ от 0,01 до 2 % масс.) в различных растворителях оценивалась визуально на фоне листа белой бумаги в проходящем свете после 3-часового термостатирования при температуре 80 °С. Признаком термостабильности образца ПАВ в выбранном растворителе является отсутствие расслоения или осадкообразования и сохранение раствора прозрачным.

В результате исследования термостабильности растворов ПАВ было установлено, что во всех рассматриваемых растворителях в исследуемом диапазоне концентраций при температуре 80 °С термостабильны только два ПАВа, а именно Алдинол-МК и Нефтенол К марки С-30.

Концентрат ГФ-1 также показал хороший результат во всех средах, кроме водного раствора кальция хлорида (не прошел испытание на растворимость уже при 25 °С), что ограничивает его применение при высоком содержании солей двухвалентных катионов.

Нефтенол ВВД термостабилен в растворах на основе дистиллированной воды и модельной воды с минерализацией 15 г/л. Нефтенол ВКС-Н, Нефтенол ГФ и Нефтенол БС совсем не могут применяться как компоненты технологических жидкостей на основе солевых растворов при повышенных температурах. Нефтенол К марки НК-40 также не прошел испытание на термостабильность при 80 °С, а его стабильность в дистиллированной воде не играет особой роли для использования в минерализованных средах.

ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате работы были проведены экспериментальные исследования поверхностно-активных свойств ПАВ, применяемых в настоящее время в составе технологических жидкостей; изучено влияние на эффективность ПАВ минерализации растворов и температуры.

Согласно проведенным исследованиям и полученным результатам, можно сделать следующие выводы:

- только применение Алдинола-МК и Нефтенола К марки С-30 позволяет получить прозрачные, однородные, устойчивые системы на основе всех испытываемых минерализованных сред при

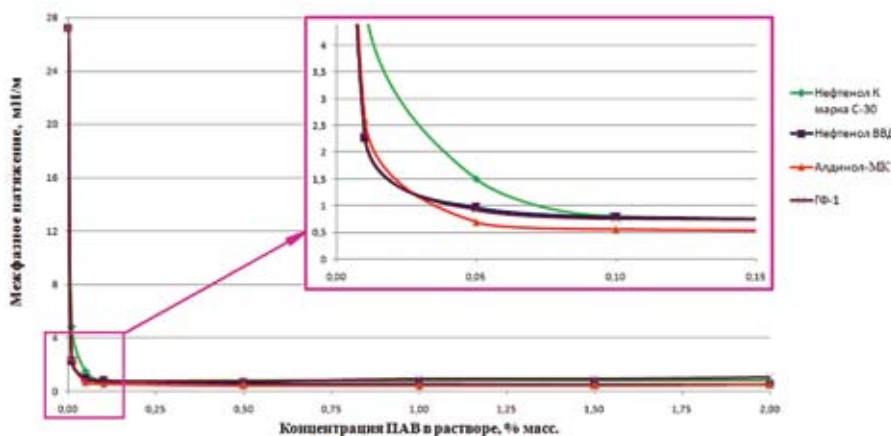


Рис. 6. Концентрационная зависимость межфазного натяжения растворов ПАВ в NaCl на границе с углеводородом

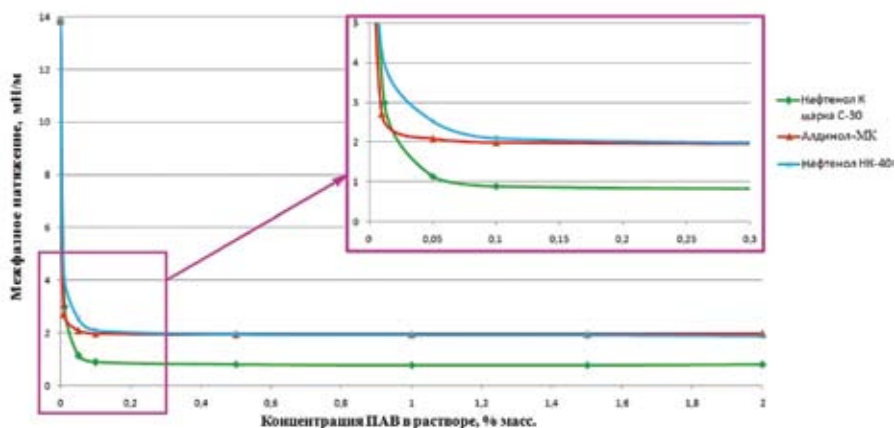


Рис. 7. Концентрационная зависимость межфазного натяжения растворов ПАВ в CaCl₂ на границе с углеводородом

массовом содержании ПАВ в диапазоне от 0,01 до 2,0% и при температурах от 25 °С до 80 °С;

• Нефтенол К марки С-30 можно рассматривать как наиболее перспективное поверхностно-активное вещество для применения в минерализованных средах, так как он совместим с водами раз-

личной минерализации, термостабилен, эффективно снижает межфазное натяжение на границе «солевой раствор – углеводородная фаза». Алдинол-МК несмотря на то, что также устойчив к термосолевой агрессии, уступает Нефтенолу К марки С-30 по показателю снижения межфазного натяжения.

Литература:

1. Петров Н.А., Измухамбетов Б.С., Агзамов Ф.А., Ногаев Н.А. Катионоактивные ПАВ – эффективные ингибиторы в технологических процессах нефтегазовой промышленности. – СПб.: Недра, 2004. – 408 с.
2. Токунов В.И., Саушин А. З. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 2004. – 545 с.
3. Муслимов Р. Х., Шапошников Д. А. Коллоидная химия в процессах извлечения нефти из пласта: Учебное пособие. – Казань: ФЭН Академии наук РТ, 2006. – 156 с.
4. Бабалян Г.А., Леви Б.И., Тумасян А. Б., Халимов Э. М. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ. – М.: Недра, 1983. – 216 с.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества (ПАВ), технологические жидкости, межфазное натяжение, растворимость, термостабильность, солестойкость, Алдинол-МК, концентрат ГФ-1, Нефтенол БС, Нефтенол ВВД, Нефтенол ВКС-Н, Нефтенол ГФ, Нефтенол К.

ЗМАЛИ ДЛЯ ХОЛОДНОГО И ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ
КО-42, «ЭКОЦИН»

ХИМИСТОЙКИЕ ЛАКИ, ЗМАЛИ
ХВ-784, ХВ-785, ХВ-124, АК-069, АК-070

КУЗНЕЧНЫЕ КРАСКИ
«ЦЕРТА-ПЛАСТ», «ЦЕРТА-ПАТИНА»
(золото, зеленая, медь, серебро, бронза, перламутр, терракот, белый и иней)



ЗАО НПП «СПЕКТР»
Тел./факс: (8352) 74-05-12, 74-05-34, 74-05-65
<http://spectr.chhb.ru>

ЗМАЛИ ТЕРМОСТОЙКИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ «ЦЕРТА» (до 650 °С)
серебристая, черная, белая, красно-коричневая, серая, коричневая, зеленая, красная, желтая, синяя, голубая, бежевая, салатовая, морская волна, оранжевая

ЛАКИ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗМАЛЕЙ
КО-08, КО-85, КО-815, КО-075

ЗМАЛИ ТЕРМОСТОЙКИЕ
КО-88, КО-813, КО-814, КО-822, КО-828, КО-834, КО-835

ЗМАЛИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
КО-811, КО-814К, КО-84, ОС-11-07, ОС-12-03,
ОС-51-03, ОС-52-20, ОС-82-03

ЗМАЛИ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ И ДЕКОРАТИВНОЙ ОКРАСКИ ФАСАДОВ
ОС-12-03, КО-174, КО-198

