Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет»

На правах рукописи

Солянникова Наталья Александровна

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С₁ - С₅ В СИСТЕМЕ «УГЛЕВОДОРОД/ВОДА» И АДСОРБЦИЯ ИХ НА КРЕМНЕЗЕМЕ И ПРИРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: кандидат технических наук Мазаев Владимир Владимирович

ВВЕДЕНИЕ7
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 13
1.1 Распределение веществ между двумя жидкостями
1.1.1 Процесс экстракции 13
1.1.2 Требования к экстрагентам15
1.1.3 Механизм процесса экстракции16
1.1.4 Влияние различных факторов на экстракционное равновесие и
коэффициенты распределения18
1.1.4.1 Влияние температуры19
1.1.4.2 Влияние электролитов на экстракцию веществ и коэффициенты
распределения19
1.1.4.3 Экстракция смешанными растворителями
1.1.5 Экстрагирующая способность растворителей 21
1.1.6 Методы определения коэффициентов распределения
1.2 Поверхностные свойства жидкостей
1.2.1 Поверхностное натяжение
1.2.2 Методы определения поверхностного натяжения
1.3 Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем
1.3.1 Общая характеристика диаграмм состояния трехкомпонентных систем 27
1.3.2 Способы изображения состава трехкомпонентной системы
1.3.3 Диаграммы с областью расслаивания
1.4 Адсорбция веществ
1.4.1 Адсорбция на границе твердое тело – газ
1.4.2 Модели адсорбции
1.4.2.1 Модель Ленгмюра35
1.4.2.2 Модель Поляни
1.4.2.3 Модель БЭТ
1.4.3 Влияние свойств адсорбента и адсорбтива
1.4.4 Механизм адсорбции 39

1.4.5 Определение адсорбционных характеристик
1.5 Определение изотерм адсорбции из хроматографических данных
1.5.1 Изотермы адсорбции44
1.5.2 Связь вида изотермы адсорбции с формой пика на хроматограмме 45
1.6 Методы повышения нефтеотдачи пластов
1.6.1 Классификация методов и факторы, определяющие их эффективность 48
1.6.2 Основы применения метода заводнения при вытеснении нефти
1.6.3 Вытеснение нефти углеводородными растворителями
1.6.4 Извлечение нефти смешивающими растворителями
1.6.4.1 Смешивающее вытеснение нефти спиртами
1.6.4.2 Смешивающее вытеснение нефти простыми эфирами
Заключение по литературному обзору
Глава 2 РЕАГЕНТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ60
2.1 Этапы выполнения экспериментов и выбор объектов исследования
2.2 Химреагенты и используемые материалы
2.2.1 Методы подготовки реагентов
2.2.2 Методика синтеза моноамилового эфира этиленгликоля
2.2.3 Методы подготовки материалов для исследований
2.2.3.1 Подготовка образцов песка и керна
2.2.3.2 Способы подготовки носителей с различными свойствами
поверхности для газохроматографических исследований 66
2.2.4 Методики подготовки хроматографические колонок
2.2.5 Методика подготовки моделей нефтяного коллектора
2.3 Методы анализа исследуемых систем и экспериментальных данных
2.3.1 Газохроматографический метод исследования распределения
моноалкиловых эфиров этиленгликоля в системе «углеводород/вода» 68
2.3.2 Метод построения фазовых диаграмм
2.3.3 Методика определения теплоты адсорбции моноалкиловых эфиров
этиленгликоля C ₁ -C ₅ , воды и додекана по хроматографическим данным70

2.3.4 Обработка данных хроматографических измерений и построение изотерм Метод построения изотерм адсорбции додекана, воды и моноалкиловых 2.3.5 Методика измерения поверхностного натяжения В системе «углеводород/вода»......75 2.3.6 Методы исследования фильтрационно-емкостных свойств и параметров 2.3.6.1 Определение открытой пористости модели нефтяного пласта 77 2.3.6.2 Методика измерения газопроницаемости насыпных моделей пласта......77 2.3.6.3 Методика измерения проницаемости насыпных моделей по 2.3.7 Моделирование процесса вытеснения нефти с использованием Глава З ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ C1-C5 В СИСТЕМЕ «УГЛЕВОДОРОД/ВОДА» 82 Газохроматографическое определение коэффициента распределения 3.1 моноалкиловых эфиров этиленгликоля ряда C₁-C₅ В системе 3.2 Построение фазовых диаграмм моноалкиловых эфиров этиленгликоля 3.2.1 Фазовые диаграммы для системы «додекан/монометиловый эфир диаграммы для системы «додекан/моноэтиловый эфир 3.2.2 Фазовые

3.2.3 Фазовые диаграммы для системы «додекан/монопропиловый эфир 3.2.4 Фазовые диаграммы для системы «додекан/монобутиловый эфир 3.2.5 Фазовые диаграммы ДЛЯ системы «гептан/моноамиловый эфир этиленгликоля/вода».....100 влияния моноалкиловых эфиров этиленгликоля С1-С5 на 3.3 Оценка величину межфазного натяжения в системе «углеводород/вода»...... 102 Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРМЕТРОВ АДСОРБЦИИ МОНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ РЯДА С1-С5 НА АДСОРБЕНТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ 105 4.1 Теплоты адсорбции воды, додекана и МАлкЭЭГ на синтетических и 4.1.1 Динамика изменения удельного удерживаемого объема при различных температурах.....107 4.1.2 Теплоты адсорбции воды, додекана и МАлкЭЭГ на Силохроме С-80... 109 4.1.3 Теплоты адсорбции воды, додекана и МАлкЭЭГ на Апиезоне L 109 4.1.4 Теплоты адсорбции воды, додекана и МАлкЭЭГ на природных сорбентах110 4.2 Адсорбция додекана, воды и МАлкЭЭГ С₁-С₅ на модельных носителях...... 112 4.2.1 Изотермы адсорбции додекана и воды на гидрофильном Силохроме С-80 и гидрофобном Апиезоне L на Хроматоне N..... 113 4.2.2 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на гидрофильном Силохроме С-80 и гидрофобном Апиезоне L на Хроматоне N..... 114 4.3 Адсорбция додекана, воды и МАлкЭЭГ на природных носителях 116 4.3.1 Изотермы адсорбции додекана и воды на образцах керна 116 4.3.2 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на различных образцах керна...... 118 4.3.2.1 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на нефтесодержащем образце керна.....118

4.3.2.2 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на экстрагированном образце
керна119
4.3.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на экстрагированном,
дополнительно прокаленном образце керна 121
4.4 Сравнительная характеристика свойств поверхности различных
носителей при адсорбции МАлкЭЭГ, додекана и воды 122
4.4.1 Результаты определения теплоты адсорбции МАлкЭЭГ, додекана и воды
на различных сорбентах122
4.4.2 Результаты определения изотерм адсорбции додекана, воды и МАлкЭЭГ
на различных сорбентах127
4.4.2.1 Изотермы адсорбции додекана и воды на Силохроме С-80 и
Апиезоне L на Хроматоне N 127
4.4.2.2 Изотермы адсорбции додекана и воды на образцах керна
4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и
4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N
4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N
4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N
4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N
 4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N
 4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N
 4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N
 4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N
 4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N
4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N 130 4.4.2.4 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на образцах керна 133 Заключение по 4 главе 137 Глава 5 ВЛИЯНИЕ МОНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С1-С5 НА ПАРАМЕТРЫ НЕФТЕВЫТЕСНЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ПЛАСТА 139 5.1 Результаты фильтрационных экспериментов на насыпных моделях продуктивных пластов Барсуковского месторождения 139 5.2 Оценка эффективности применения МАлкЭЭГ на основе анализа их физико - химических свойств 148
4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N 130 4.4.2.4 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на образцах керна 133 Заключение по 4 главе 137 Глава 5 ВЛИЯНИЕ МОНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С1-С5 137 НА ПАРАМЕТРЫ НЕФТЕВЫТЕСНЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ПЛАСТА 139 5.1 Результаты фильтрационных экспериментов на насыпных моделях 139 5.2 Оценка эффективности применения МАлкЭЭГ на основе анализа их 145 Заключение по 5 главе 148 Выводы 149

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большинство эксплуатируемых месторождений нефти находятся на поздней стадии разработки, текущая обводненность добываемой продукции скважин превышает 80-90 %. При этом заводненные пласты содержат значительную долю остаточных запасов нефти, объем которой может составлять 10-20% от объема всей нефти в залежи. Вновь вводимые месторождения, как правило, характеризуются низкой проницаемостью пород, повышенной вязкостью нефти и сложным геологическим строением, поэтому их запасы относят к категории трудноизвлекаемых, что также препятствует достижению высоких коэффициентов извлечения нефти [1].

Увеличить нефти, извлекаемость запасов снизить обводненность продукции, повысить или стабилизировать добычу на поздних стадиях разработки – одна задач для нефтедобывающей ИЗ основных отрасли. Эффективная эксплуатация нефтяных месторождений, разрабатываемых с включает проведение использованием заводнения, комплекса геологотехнических мероприятий с применением физико-химических методов увеличения нефтеотдачи (МУН), основанных на применении различных химических агентов. Однако на месторождениях, когда текущая нефтеотдача пластов превышает 50% и более, нефть рассредоточена и рассеяна в объеме пласта, что в сочетании с высокой водонасыщенностью препятствует контакту рабочего агента с нефтью и снижает эффективность его действия [2].

Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи принципиально могут быть разделены на две основные группы, отличающиеся характером воздействия на нефтяную залежь.

Первая группа методов увеличения нефтеотдачи включает технические решения, направленные на регулирование системы заводнения путем изменения направления фильтрационных потоков в пласте, вторая группа включает подходы, обеспечивающие непосредственно более высокий коэффициент вытеснения нефти по сравнению с технологией заводнения. Методы первой группы основаны на закачке в пласт композиций химических реагентов,

обладающих повышенными вязкостными свойствами (составы на основе способных водорастворимых полимеров) или к кольматации порового (осадкообразующие, гелеобразующие пространства пласта И дисперсные Методы второй группы основаны на составы). использовании агентов поверхностно-активного типа, которые способствуют снижению межфазного натяжения *σ* на границе «нефть/закачиваемый состав (поверхностно-активные вещества и органические растворители)» [3, 4].

Как эффективное показывает многолетняя лабораторная практика, извлечение нефти из пород-коллекторов может быть обеспечено при снижении поверхностного натяжения в системе «нефть/закачиваемый состав» до значений 10⁻³ мН/м и менее. Это достигается за счет использования составов с добавками специальных высокоактивных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако, практическое использование таких высокоактивных ПАВ ограничено за счет значительных потерь В результате ИХ термодеструкции, адсорбции на поверхности пород, слагающих породу пласта, а также существенных трудностей, связанных с соблюдением геологических критериев применения и технических параметров закачиваемых составов в пластовых условиях.

В связи с этим, не смотря на значительные финансовые затраты на стоимость и большие объемы закачки реагентов, наиболее эффективным методом повышения нефтеотдачи является смешивающее вытеснение нефти (CBH) с участием органических растворителей, которые лишены указанных недостатков. В основе механизма CBH лежит взаимное распределение растворителя и нефти с образованием переходной зоны (зоны смешения) между нефтью и закачиваемой водой. Это приводит к увеличению подвижности нефти в объеме пласта, удалению остаточной нефти и нефти, адсорбированной не поверхности породы, и как следствие, к повышению эффективности закачки воды. В случае взаимной растворимости растворителя и воды также происходит образование переходной зоны на границе «растворитель/закачиваемая вода», что дополнительно повышает эффективность процесса нефтевытеснения.

К реагентам с указанными свойствами относят органические спирты, многие из которых растворимы как в нефти, так и в воде. Наиболее часто в научно-технической литературе в качестве универсального растворителя для реализации механизма СВН рекомендуется использование изопропилового спирта, преимущественно растворимого в воде, в связи с чем не следует ожидать его высокой эффективности при вытеснении нефти. Имеются сведения, что более эффективно ДЛЯ этой цели использование бутилового спирта, который ограниченно растворим в воде и хорошо растворим в углеводородах. Но этот растворитель, по-видимому, также не является оптимальным, так как не обеспечивает предельного коэффициента вытеснения нефти.

Использование органических растворителей в процессах добычи нефти достаточно полно рассмотрено на примерах обработок призабойной зоны нефтяных пластов, в первую очередь, на примере кислотных обработок. Значительное повышение эффективности их действия достигается при введении в составы полярных растворителей: алифатических спиртов C_1 - C_4 и гликолей, а также моноалкиловых эфиров этиленгликоля. Такие растворители способствуют снижению межфазного натяжения на границе «кислотный состав/нефть», снижают скорость реагирования состава с породой, разрушают водонефтяные эмульсии, уменьшают насыщенность породы водой, способствуют удалению гидрофобных частиц и компонентов нефти с поверхности породы и возврату ей гидрофильных свойств [5, 6].

В научной литературе приводятся примеры универсальных растворителей, способных неограниченно смешиваться с водой и углеводородами, но научного обоснования и исследований, показывающих их применимость в технологиях вытеснения нефти, не приводится [7, 8]. Поэтому представляет несомненный интерес поиск и исследование растворителей, способных смешиваться с водой и нефтью в различных соотношениях и выбора из них наиболее эффективного агента для вытеснения нефти.

В качестве модельного ряда для выбора наиболее эффективного органического растворителя для смешивающегося вытеснения нефти могут быть

использованы моноалкиловые эфиры этиленгликоля (целлозольвы), которые включают соединения, преимущественно растворимые в одной из фаз (вода, углеводород) и ограниченно растворимые в другой, или хорошо растворимые в обеих фазах

Для выбора оптимального растворителя предлагается комплексный подход, включающий исследование характера распределения растворителя в системе «нефть/вода», который может быть оценен по величине коэффициента распределения и графически продемонстрирован с помощью диаграмм состояния ограниченно растворимых жидкостей [9], его адсорбционные свойства, а также исследование его поверхностной активности на границе раздела пластовых флюидов и нефтевытесняющих свойств. Такой подход позволяет выделить растворители с наиболее предпочтительными характеристиками и может быть реализован на модельных системах с использованием стандартных физикохимических методов исследования.

Цель и задачи работы. Цель данного исследования состоит в изучении параметров распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля (МАлкЭЭГ) с углеводородными радикалами $C_1 - C_5$ нормального строения в системе «углеводород/вода», их адсорбции на поверхности кремнезема и природных носителей и исследовании влияния эфиров на эффективность вытеснения нефти из пористых сред. В соответствии с поставленной целью были определены задачи исследования:

1). влияние длины углеводородного радикала и концентрации МАлкЭЭГ на характер их распределения при различных температурах в системе «углеводород/вода»;

2). изучение фазового состояния системы «углеводород/МАлкЭЭГ/вода» при различных температурах;

3). определение значений теплоты адсорбции и изотерм адсорбции моноалкиловых эфиров этиленгликоля на поверхности модельных сорбентов и керна Барсуковского месторождения Западной Сибири;

4). влияние физико-химических свойств МАлкЭЭГ на их эффективность при вытеснении углеводородов из пористых сред.

Научная новизна:

1. Установлено, что коэффициент распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля с длиной углеводородного радикала C₁ – C₅ нормального строения в системе «углеводород (гексан, гептан, додекан)/вода» не является постоянной величиной и зависит от температуры системы и концентрации эфира.

2. Впервые построены тройные диаграммы состояния системы «углеводород/вода» в присутствии МАлкЭЭГ при различных температурах.

3. Впервые определены значения теплот и характер адсорбции МАлкЭЭГ на поверхности искусственных носителей (гидрофильного и гидрофобного) и поверхности керна Барсуковского месторождения Западной Сибири.

4. Установлено, что максимальной эффективностью при вытеснении углеводородов среди МАлкЭЭГ нормального строения с длиной углеводородного радикала C₁ – C₅ обладают составы на основе монобутилового эфира этиленгликоля (бутилцеллозольва).

Практическая Полученные значимость. результаты лабораторных исследований позволяют сформулировать основные положения научного подхода к подбору эффективных растворителей (агентов), применяемых при извлечении пород-коллекторов. углеводородов Установлено, ИЗ что агент должен требованиям: обладать удовлетворять следующим неограниченной растворимостью в углеводородах и высокой растворимостью в воде; смесь «углеводород/растворитель/вода» должна иметь максимальную область гомогенности при заданной температуре; значение величины теплоты адсорбции растворителя на поверхности керна должно быть меньше или сопоставимо с теплотой адсорбции воды и меньше значения для вытесняемого углеводорода. Доказана эффективность применения моноалкиловых эфиров этиленгликоля в качестве компонентов составов для увеличения нефтеотдачи пластов месторождений Западной Сибири при проведении фильтрационных экспериментов на линейных моделях керна Барсуковского месторождения.

Положения, выносимые на защиту:

1). Анализ фазового распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля ряда C₁ – C₅ в системах «углеводород (гексан, гептан додекан)/эфир/вода» при различных температурах.

2). Результаты исследования характера и величин теплоты адсорбции моноалкиловых эфиров этиленгликоля C₁ – C₅ на поверхности кремнезема и керна Барсуковского нефтяного месторождения Западной Сибири.

3). Результаты и обсуждение модельных экспериментов по изучению нефтевытеснения при использовании МАлкЭЭГ.

Достоверность результатов обеспечивается применением комплексной методики опытно-экспериментального исследования, хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных и подтверждается соответствием современным теоретическим представлениям химии.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной Всероссийском работы доложены на симпозиуме «Хроматография И хроматографические приборы» (Москва, 2004), Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (Тюмень, 2005); Х международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» (Москва, 2006), IX научно – практической конференции «Пути реализации нефтегазового потенциала XMAO» (Ханты–Мансийск, 2006), Международном научном симпозиуме «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов» (Москва, 2007), Внутривузовском смотре-конкурсе «Лучшие выпускные квалификационные работы 2008 года» (Тюмень, 2009).

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Распределение веществ между двумя жидкостями

Процессы, протекающие в системе «углеводород/растворитель/вода» и составляющие основу механизма смешивающегося вытеснения нефти полярными растворителями могут быть рассмотрены в рамках теории экстракции. Поэтому при изучении характера распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля в водно-углеводородной смеси и ее свойств в присутствии эфира следует рассмотреть основные особенности процесса экстракции.

1.1.1 Процесс экстракции

Экстракцией называется процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами [10, 11]. Для экстракции к раствору определенного вещества в жидкой фазе (вода или органический растворитель) добавляют другую жидкую фазу (экстрагент), практически нерастворимую или малорастворимую в первой фазе, но хорошо растворяющую экстрагируемое вещество. За счет растворения вещества в новой фазе происходит его перераспределение из одной фазы в другую. Для более быстрого распределения вещества между двумя жидкостями (фазами) смесь взбалтывают, при этом обе фазы диспергируют друг в друге.

При увеличении интенсивности взбалтывания смеси средний размер капель уменьшается, что приводит к увеличению поверхности раздела фаз, и как следствие к увеличению скорости экстракции и скорости достижения межфазного равновесия. При установлении равновесия смесь прекращают перемешивать и фазы расслаиваются. Чем меньше капли, тем дольше происходит процесс расслоения. В ходе экспериментов определяют оптимальную скорость взбалтывания для получения хорошо разделяемых смесей, так как при интенсивном перемешивании могут образовываться устойчивые эмульсии. В процессе экстракции органических веществ межфазное равновесие достигается в течение 3-5 мин. При взбалтывании воды с каким-либо экстрагентом обе фазы взаимно насыщаются друг другом, то есть каждый растворитель находится в обеих фазах. Поэтому можно говорить о таком понятии как коэффициент *распределения* каждого компонента, который представляет собой отношение его концентраций в органической и водной фазах [11, 12]. Коэффициент распределения меняется с изменением распределяемого вещества в двух равновесных жидких фазах [13].

На практике для увеличения полноты извлечения вещества из водной фазы органическим растворителем экстрагирование проводят последовательно ограниченными порциями экстрагента (υ), при этом предусматривают большее число последовательных стадий извлечения (n), что обеспечивает большую полноту извлечения при фиксированном количестве взятого экстрагента. Для системы, содержащей в V_0 (n) водного раствора g_0 кг вещества, после первого экстрагирования в водном растворе его останется g_1 кг. При этом после установления равновесия в экстракт перейдет ($g_0 - g_1$) кг вещества. Коэффициент распределения в этом случае может быть представлен в виде:

$$K = \frac{\frac{g_2}{V_0}}{\frac{g_1 - g_2}{v}}$$

Отсюда доля оставшегося вещества в водном растворе составляет

$$g_{1} = g_{0} \left[\frac{KV_{0}}{v + KV_{0}} \right]$$

После второго экстрагирования таким же объемом экстрагента в водном растворе g_2 кг неизвлеченного вещества, а в экстракт перейдет ($g_1 - g_2$) кг. Тогда при равновесии

$$g_{2} = g_{1} \left[\frac{KV_{0}}{v + KV_{0}} \right] = g_{0} \left[\frac{KV_{0}}{v + KV_{0}} \right]^{2}$$

Общее количество вещества, извлеченного при экстрагировании из водного раствора:

$$g = g_{\mathbf{0}} - g_n = g_{\mathbf{0}} \left[1 - \left[\frac{KV_{\mathbf{0}}}{v + KV_{\mathbf{0}}} \right]^n \right]$$

Для увеличения полноты извлечения экстрагируемого вещества из водной фазы используют приемы, способствующие снижению его растворимости в воде, прибавляя к водному раствору соли [13, 14].

Согласно литературным данным [11] распределение вещества между двумя фазами с фиксированным коэффициентом распределения происходит в пределах малых равновесных концентраций. При использовании растворов с высокой концентрацией могут наблюдаться существенные отклонения. Это объясняется изменением характера фаз. В присутствии больших количеств третьего компонента взаимная растворимость обоих растворителей заметно меняется. Увеличение концентрации распределяемого вещества приводит к росту взаимной растворимости, при этом исчезает граница раздела фаз и оба слоя сливаются. Этот момент называют критической точкой смешивания.

С увеличением концентрации вещества в одной фазе увеличивается концентрация его в другой фазе. Содержание экстрагента в водном растворе возрастает, увеличивается и содержание воды в экстрагенте. Отношение C_0/C_B постепенно приближается к единице. В критической точке смешивания состав обеих фаз одинаков, что приводит к их слиянию.

Подобные явления происходят в тех случаях, когда экстрагрируемое вещество хорошо растворимо в обеих фазах и когда коэффициент распределения близок к единице.

1.1.2 Требования к экстрагентам

Для извлечения из водных растворов используют различные растворители. Это органические вещества, которые при комнатной температуре плохо растворимы в воде.

Основное требование, предъявляемое к экстрагентам, заключается в высокой способности к извлечению определенного вещества из водного раствора. При выборе растворителя также учитывают его избирательность и растворяющую способность. Чем больше избирательность растворителя, тем лучше разделяются компоненты при контакте с ним и тем больше коэффициент распределения. Чем выше растворяющая способность растворителя, тем большее количество извлекаемых компонентов можно растворить в нем и тем меньше потребуется экстрагента [15]. Избирательность зависит от свойств экстрагента и от условий экстракции.

Жидкие фазы, используемые для экстракции: вода и органический растворитель, должны характеризоваться очень низкой взаимной растворимостью. К таким экстрагентам относятся бензол, *н*-октан, циклогексан, толуол. Некоторые органические растворители, такие как н-бутиловый спирт, диэтиловый эфир хорошо растворимы в воде и сами хорошо растворяют воду. Поэтому в исследованиях при использовании таких растворителей в качестве экстрагентов каждую фазу насыщают друг другом. Только после этого применяют процесс экстракции. Различие свойств равновесных фаз от свойств больше, чистого растворителя тем чем выше взаимная растворимость экстрагентов.

Также необходимым условием при выборе растворителя является высокая температура кипения (выше 50 °C). При использовании экстрагентов с низкой температурой кипения, таких как *н*-пентан или диэтиловый эфир, происходит их быстрое испарение, уменьшается объем, концентрация растворенного вещества увеличивается. Эти изменения приводят к ошибкам при расчетах коэффициента распределения.

Плотность экстрагента должна отличаться от плотности воды и водных растворов. При таком условии происходит быстрое разделение фаз. Экстрагент не должен взаимодействовать с материалом аппаратуры для экстракции и подвергаться гидролизу. К числу требований относятся также низкая температура плавления (замерзания), негорючесть, нетоксичность и дешевизна экстрагента [11].

1.1.3 Механизм процесса экстракции

Процесс экстракции определяется как одновременное и взаимосвязанное растворение вещества в двух соприкасающихся фазах. Растворение и экстракция это процессы, основой которых является межмолекулярное взаимодействие, обеспечивающее образование непрочных соединений растворенного вещества с экстрагентом. В результате действия сил между молекулами экстрагента и экстрагируемого вещества достигается межфазное равновесие [10].

Переход вещества из одного растворителя в другой, может быть вызван различными факторами.

Одним из таких факторов является процесс, обусловленный силами Вандер-Вваальса между незаряженными молекулами. Они обладают несколько отличной физической природой (физический механизм экстракции). Различают три составляющие такого взаимодействия.

Диполь-дипольное (ориентационное) взаимодействие. Такое взаимодействие возникает при наличии у несимметричных молекул постоянного диполя, при этом молекулы притягиваются друг к другу, ориентируюясь так, чтобы концы, несущие противоположные по знаку заряды, располагались ближе, чем одноименно заряженные.

Индукционное взаимодействие. Этот вид взаимодействия проявляется за счёт сил, действующих между полярной и неполярной молекулами, а также между двумя полярными молекулами, в которых в результате поляризации появляется наведенный электрический момент диполя, что приводит к притягиванию молекул.

Дисперсионное взаимодействие. Взаимодействие, протекающее между неполярными молекулами. Оно создается за счет перераспределения зарядов в соседних молекулах и образованием кратковременных связей.

Силы Ван-дер-Ваальса относятся к слабым взаимодействиям (0,5–1 кДж/моль) и проявляются во всех реальных системах. Процессы, обусловленные ван-дер-ваальсовыми силами, не приводят к формированию устойчивых связей и образованию сольватов определенного состава.

Другим видом взаимодействия молекул в многокомпонентных растворах является специфическая сольватация, т.е. особое взаимодействие растворенного вещества и растворителя с образованием сольватов постоянного или переменного состава. Явление сольватации часто сливается с комплексообразованием и переходит в него. Это случается когда растворитель вступает с частицами растворенного вещества в сильное донорно-акцепторное (координационное) взаимодействие. Специфической сольватации всегда отвечает наличие

определенных атомов у участников сольватационного взаимодействия, которые имеют вакантные или незаполненные орбитали. К специфическим взаимодействиям относят комплексообразование и кислотно-основное, а также образование межмолекулярной водородной связи [16].

Водородная связь между молекулами возникает при наличии двух функциональных Первая групп. группа ЭТО доноры протонов: - OH, - CONH₂, - COOH, - NH₂; вторая группа это акцепторы протонов: атомы фтора, хлора, кислорода. Водородные связи соединяют атомы водорода с атомами сильно электроотрицательных элементов (O, Cl, F, N) с образованием сольватов. Такие связи менее прочны (10-40 кДж/моль), чем обычные химические связи (100-150 кДж/моль), но прочнее ван-дер-ваальсовых сил. Поэтому при образовании водородных связей между молекулами значения константы распределения растворенного вещества и растворителя имеют большие значения [17].

Причиной экстракции является также химическое взаимодействие растворенного вещества с растворителем с образованием экстрагируемых соединений (экстракция веществ в виде солей, внутрикомплексных соединений, ионных ассоциатов).

В процессе экстракции разрушаются связи между молекулами экстрагента с образованием ассоциатов растворимого вещества и растворителя. В процессе экстракции из водного раствора органический растворитель полностью или частично удаляет или замещает молекулы воды из гидратной оболочки экстрагируемого вещества [11].

1.1.4 Влияние различных факторов на экстракционное равновесие и коэффициенты распределения

Термодинамически жидкостная экстракция это самопроизвольный процесс выравнивания химических потенциалов веществ в контактирующих фазах. Под влиянием различных факторов экстракционное равновесие может нарушаться и смещаться в ту или иную сторону. Ниже рассмотрена роль температуры и третьего компонента на распределение вещества между двумя жидкими фазами.

1.1.4.1 Влияние температуры

Температура, при которой происходит экстракция, существенно влияет на коэффициент распределения вещества между растворителем и водной фазой. Это влияние можно объяснить некоторыми причинами:

Изменение растворимости вещества в каждой фазе при изменении температуры.

Влияние температуры на взаимную растворимость водной и органической фаз.

Влияние температуры на способность вещества димеризоваться. При работе с малыми концентрациями экстрагируемого вещества этот фактор не оказывает существенного влияния на процесс.

Таким образом, растворимость вещества в обеих фазах является основным фактором, влияющим на коэффициент распределения. В практическом отношении изучение распределения вещества при различных температурах дает возможность вычислить термодинамические характеристики этого процесса [18, 19].

1.1.4.2 Влияние электролитов на экстракцию веществ и коэффициенты распределения

Добавление хорошо растворимых солей к водному раствору другого вещества может изменить его растворимость в воде. Существует ряд веществ, которые изменяют растворимость органических соединений в водной или органической фазах. Данный факт влияет на распределение вещества между двумя фазами.

Если растворимость некоторых веществ понижается при введении в водный раствор больших количеств хорошо растворимых солей, то такой процесс называется высаливанием. Согласно литературным данным, высаливание это распространенный метод повышения количественных характеристик экстракции органических соединений [20, 21]. В системах с гидрофобными растворителями высаливание обусловлено конкурирующим влиянием распределяемого вещества и соответствующих ионов соли, что приводит к повышению коэффициентов

распределения и уменьшению гидратации экстрагируемого соединения [22]. При введении высаливателя в систему с гидрофильными растворителями соль снижает растворимость экстрагентов в воде и в результате образуется самостоятельная органическая фаза. Эффективность действия высаливателя зависит от природы электролита и от свойств распределяемого вещества [23].

Если растворимость вещества в воде повышается при добавлении солей, то данный процесс называется всаливанием. Водные растворы всаливателей применяют для увеличения растворимости слаборастворимых веществ в воде. Процесс всаливания используют для изучения комплексов (сольватов) экстрагируемого вещества с солями.

Коэффициент распределения вещества повышается при экстракции с высаливанием из водного раствора, а при всаливании – понижается [11].

1.1.4.3 Экстракция смешанными растворителями

Для экстракции можно пользоваться смесями двух растворителей, то есть к экстрагенту добавляется другое органическое вещество. Оба компонента смеси могут взаимодействовать с образованием молекулярных комплексов.

Применение для экстракции смесей двух растворителей приводит к важным явлениям, которые разделяют на несколько групп:

Коэффициенты распределения вещества между водой и смесью двух растворителей иногда представляют собою аддитивную величину. Если при растворении вещества в смеси не происходит никаких новых процессов по сравнению с теми, которые протекают в каждом растворителе в отдельности, то наблюдается аддитивная зависимость.

Процесс экстракции смесью растворителей является эффективней, чем применение каждого компонента смеси в отдельности. Такое явление называют синергизмом (синергетический эффект). Синергизм может быть обусловлен рядом причин. С одной стороны, это явление вызвано отклонением свойств смеси от закона Рауля, с другой стороны – изменением степени ассоциации растворителей в смеси с неассоциированными растворителями. Также предполагается, что в смеси растворители взаимодействуют (водородная связь) с образованием молекулярных комплексов, обладающих повышенной растворяющей способностью к данному растворяемому или экстрагируемому веществу. Возможно также, что синергизм обусловлен образованием смешанных сольватов [24].

 \triangleright Иногда процесс экстракции смешанным растворителем менее эффективен, чем действие каждого компонента смеси в отдельности. Это так называемый антагонистический эффект. В этом случае наблюдается уменьшение коэффициента распределения по сравнению с вычисленной аддитивной величиной. Антагонистический эффект обусловлен десольватацией экстрагируемого органической фазе, то есть вещества в растворители преимущественно образуют сольваты друг с другом, но не с веществом. Десольватация уменьшает растворимость вещества в органической фазе, что приводит к уменьшению способности вещества экстрагироваться [11].

1.1.5 Экстрагирующая способность растворителей

Экстрагирующую способность растворителей оценивают, как правило, по величине коэффициента распределения, рассчитанной для равных значений равновесных концентраций. Существует связь между некоторыми свойствами растворителей и их экстрагирующей (растворяющей) способностью. Растворители одного класса соединений, действуют по одному и тому же механизму. Однако экстрагирующая способность отдельных представителей даже в пределах одного класса заметно отличается.

С наличием в молекуле растворителя определенной функциональной группы связана его экстрагирующая способность. У экстрагентов – гомологов при увеличении неактивной части молекулы уменьшается влияние функциональной группы и снижается экстрагирующую способность. Данная закономерность неоднократно подтверждена в научной литературе [25].

Коэффициенты распределения вещества уменьшаются с увеличением числа атомов углерода в молекулах соединений гомологического ряда экстрагентов. В растворителях – гомологах с близким числом атомов углерода образуются сольваты одинакового состава и константы их сольватации практически

одинаковы. При переходе от одного гомолога к другому заметно изменяются только объем 1 моль вещества.

Увеличение числа атомов углерода в молекулах экстрагентов – гомологов на единицу вызывает практически одинаковые изменения *lg Kp*.

Таким образом, низшие представители гомологического ряда, как правило, являются лучшими экстрагентами. Значительная взаимная растворимость уменьшает экстрагирующую способность. Поэтому с увеличением числа атомов углерода в молекулах экстрагентов – гомологов коэффициенты распределения сначала возрастают, затем, когда взаимная растворимость становится небольшой, величины коэффициентов распределения уменьшаются.

Введение тех или иных заместителей в молекулу органического соединения приводит к определенным изменениям коэффициентов распределения. Например, введение группы -ОН в молекулы органических соединений уменьшает их коэффициент распределения. Если ЭТИ оксисоединения экстрагировать растворителями – гомологами (например, спиртами), то с увеличением числа атомов углерода В молекуле экстрагирующая способность растворителя снижается. Отношение коэффициента распределения эталона с коэффициентом распределения оксисоединения в гомологическом ряду возрастает. Это вызвано тем, что в гомологическом ряду экстрагентов коэффициенты распределения оксисоединений снижаются более заметно, чем соответствующих эталонных соединений.

Аналогичные изменения наблюдаются и при введении других заместителей, а также при использовании экстрагентов других гомологических рядов. Относительные изменения могут не только увеличиваться, но и уменьшаться при переходе к экстрагентам с большим числом атомов углерода в молекуле. Все эти изменения связаны с неодинаковой гомологической разностью в экстрагирующей способности растворителей данного ряда по отношению к разным веществам.

Для экстракции вещества из водного раствора нередко пользуются растворителями, являющимися изомерными соединениями. Особенно часто применяют изомерные бутиловый и амиловый спирты. В большинстве случаев

замена одного изомера другим не приводит к существенным изменениям коэффициентов распределения; небольшие колебания, наблюдавшиеся при этом, скорее можно объяснить экспериментальными ошибками, чем влиянием изомерии. Иногда разветвленные изомеры оказываются несколько менее эффективными экстрагентами, чем линейные.

Возможно, что такое явление связано с повышенной взаимной растворимостью разветвленных изомеров и воды, вследствие чего растворимость в водной фазе увеличивается, а в органической – уменьшается.

1.1.6 Методы определения коэффициентов распределения

Основой для оценки распределения органических веществ между двумя несмешивающимися жидкосятми различными аналитическими методами является установление значений равновесных концентраций в обеих фазах [26, 27]. Титриметрическими методами определяют высокие и средние концентрации, более точное определение низких концентраций проводят с помощью хроматографических и спектрофотометрических методов, которые позволяют определять коэффициент распределения *Кр* по результатам лабораторных экспериментов.

Для оперативного определения коэффициента распределения в двухфазных системах при высоких концентрациях исследуемого вещества применяют объемный метод, который основан на определении изменения объемов фаз (водной и углеводородной) после введения в систему третьего компонента (исследуемого вещества) [28].

Хроматографические методы определения коэффициента распределения на практике И обеспечивают широко применяются высокую точность определений равновесных концентраций исследуемых веществ [29, 30, 31], при использовании специальных приемов, которые позволяют снизить систематическую погрешность измерений до 3,0 % масс. [32, 33].

Методы газовой хроматографии являются наиболее распространенными и позволяют исследовать двухфазные системы, содержащие в качестве третьего компонента органические вещества, относящиеся к различным классам. Авторами

[34, 35] с использованием этого метода были определены коэффициенты распределения карбоновых кислот, фенола, полициклических ароматических углеводородов и других соединений между водной и органической фазами.

1.2 Поверхностные свойства жидкостей

Поверхностные свойства жидкостей (нефть и вода) играют исключительную роль в процессе извлечения нефти из пласта. При этом они в значительной мере определяют как особенности двухфазной фильтрации пластовых флюидов (в данном контексте газовая фаза не рассматривается), так и характер их взаимодействия с поверхностью пород, слагающих пласт. В первом случае поверхностные свойства воды и нефти будут влиять на подвижность нефти при ее вытеснении водой и степень ее извлечения, а также на состав фильтрующейся двухфазной смеси, во втором – на смачиваемость породы тем или иным флюидом. B свою очередь преимущественная смачиваемость поверхности породы жидкостью влияет на процесс десорбции нефти с поверхности и эффективность капиллярной пропитки пористой среды. Ключевым параметром, поверхностные свойства характеризующим жидкостей применительно К процессам вытеснения нефти является поверхностное натяжение.

1.2.1 Поверхностное натяжение

Поверхностная энергия играет исключительно важную роль в большом числе самых разнообразных явлений. При переходе вещества из одной фазы в другую его молекулы должны пройти через поверхность раздела, поэтому свойства поверхности раздела сказываются на испарении, сублимации и конденсации. В процессах адсорбции, диффузии, катализа, химических реакциях в гетерогенных системах, вещество либо переходит через поверхностный слой, либо поглощается им, либо переходит в объем.

Молекула в объеме по своему энергетическому состоянию отличается от молекул в поверхностном слое и испытывает одинаковое притяжение других молекул, окружающих ее. В результате чего равнодействующая молекулярных сил в объеме равна нулю. На поверхности раздела фаз наблюдается иная картина:

равнодействующая молекулярных сил притяжения не равна нулю, при этом она направлена внутрь объема фазы нормально к ее поверхности.

К образованию новой поверхности раздела приводит диспергирование жидкости. При диспергировании производится работа, направленная против действия молекулярных сил. В результате возникает свободная поверхностная энергия *F*^s:

$$F^s = \sigma \cdot S$$

где *σ* – свободная энергия единицы поверхности раздела; *S* – площадь поверхности раздела.

Свободная поверхностная энергия представляет собой избыток свободной энергии в поверхностном слое на границе раздела двух соприкасающихся фаз по сравнению с энергией объемной части этих фаз.

Равнодействующая сила, стремящаяся втянуть молекулу внутрь жидкости, приводит к тому, что молекула, попадающая в поверхностный слой, должна совершить работу против этой силы. Совершенная при этом работа определяет дополнительный запас потенциальной энергии молекул поверхностного слоя. Чем больше свободная поверхность жидкости, тем большее число ее молекул обладают избыточной потенциальной энергией. Сила, которая отнесена к единице длины границы раздела и обуславливает сокращение свободной поверхности силой поверхностного жидкости, называется натяжения (поверхностным натяжением). Теоретически доказано и подтверждено экспериментально, что поверхностное натяжение является составной частью внутренней энергии [36]. Эта сила действует тангенциально к поверхности жидкости и препятствует ее Поверхностное самопроизвольному увеличению. натяжение прямо Поэтому, пропорционально внутреннему давлению. чем сильнее межмолекулярные взаимодействия тем выше поверхностное В жидкости, натяжение [37, 38, 39].

Свободная поверхностная энергия системы *U* при изотермическом и обратимом процессе образования поверхности составляет:

$$U=\sigma+q,$$

где *σ* – поверхностное натяжение, *q* – поглощенное в процессе образования поверхности тепло или скрытая теплота образования поверхности.

Поверхностное натяжение зависит от температуры. Чем выше температура, тем меньше поверхностное натяжение, поэтому

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$$

Согласно уравнению Гиббса – Гемгольца к поверхности раздела полная поверхностная энергия равна:

$$U = \sigma - T \, \frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

Полная поверхностная энергия *U* единицы поверхности слагается из двух величин: σ и $T \frac{\partial \sigma}{\partial T} = q$. Поэтому для определения полной поверхностной энергии необходимо измерить поверхностное натяжение и определить температурный коэффициент $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ [40].

1.2.2 Методы определения поверхностного натяжения.

Известно несколько методов определения поверхностного натяжения. Они могут быть разделены на две группы: статические и динамические. Для чистых жидкостей, соприкасающихся только со своим насыщенным паром или воздухом, значения поверхностного натяжения, определенные различными методами, имеют расхождения лишь в пределах погрешности измерений. Для растворов значения поверхностного натяжения, измеренные разными методами, существенно различаются. Такое расхождение объясняется относительно медленной скоростью установления равновесия в поверхностной фазе растворов.

Статические методы определения поверхностного натяжения включают:

1). Метод капиллярного поднятия заключается в поднятии или опускании жидкости в капиллярной трубке или между двумя пластинками.

2). Метод взвешивания капель заключается во взвешивание капли, падающей из цилиндрической трубки.

3). Метод давления пузырька заключается в определении максимального давления пузырька газа в жидкости.

4). Метод кольца заключается в прямом отрыве от поверхности жидкости кольца или разрыве связанной с ним пленки.

5). Метод висячей или неподвижной капли заключается в измерении размеров кривизны жидких поверхностей или пузырьков.

6). Дифференциальный метод Лэнгмюра для тонких нерастворимых пленок на жидких поверхностях.

Динамические методы включают:

1). Метод капиллярных волн.

2). Метод колеблющейся струи жидкости.

3). Определение скорости истечения жидкости в капиллярных трубках.

1.3 Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем

1.3.1 Общая характеристика диаграмм состояния

трехкомпонентных систем

При добавлении третьего компонента к бинарной системе взаимная растворимость первых двух компонентов может улучшаться или ухудшаться. В первую очередь это зависит от способности третьего компонента растворяться в двух данных. Следует учитывать также влияние других факторов (давление, температура) Для описания такой трехкомпонентной системы и построения полной диаграммы состояния необходима система координат, отображающая все перечисленные параметры: мольные объемы различных фаз и мольные доли компонентов, давление и температуру. Однако построить подобную диаграмму практически невозможно.

Для упрощения представления диаграмм температура и давление принимаются постоянными и по мольным или массовым долям компонентов строится двумерная диаграмма. Она отражает состояние системы и фазовые переходы при выбранных значениях давления и температуры [41].

1.3.2 Способы изображения состава трехкомпонентной системы

Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем изображают в виде равностороннего треугольника, вершины которого соответствуют чистым компонентам *A*, *B* и *C*, а точки, лежащие на его сторонах - составам двухкомпонентных систем образованных веществами, указанными в вершинах (рисунок 1.1). Переменными величинами в трехкомпонентной системе являются температура, давление и две концентрации [42]. Исследование трехкомпонентных конденсированных систем обычно ведут при постоянном давлении.



Рисунок 1.1 - Изображение состава трехкомпонентной системы.

Фазовые диаграммы строят по методу Гиббса или Розебума. Фигуративная точка, лежащая на любой из сторон треугольника, изображает состав соответствующей двухкомпонентной системы, а фигуративная точка, находящаяся внутри этого треугольника – состав трехкомпонентной системы.

При анализе таких диаграмм используют непосредственно свойства равностороннего треугольника:

1) сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки, лежащей внутри треугольника, на его стороны, величина постоянная, которая равна высоте этого треугольника (*KD*+*KE*+*KF*=*BH*);

2) сумма отрезков прямых, проведенных параллельно сторонам равностороннего треугольника через любую точку, лежащую внутри

треугольника, величина постоянная, которая равна стороне треугольника (MN+MO+MP=AB=BC=AC).

Применительно к анализу состояния трехкомпонентной ситемы эти свойства интерпретируются следующим образом:

а) точки, лежащие на прямой (LS), параллельной одной из сторон равностороннего треугольника (AC), противолежащей данной вершине (B), изображают состав системы с постоянным содержанием того компонента, которому соответствует эта вершина (B);

б) точки, лежащие на прямой (BG), проходящей через вершину треугольника (B), изображают состав системы с постоянным соотношением концентраций двух других компонентов (A и C) [13, 43].

На использовании первого свойства равностороннего треугольника основывается метод Гиббса. Для удобства изображения состава трехкомпонентной системы по методу Гиббса каждую высоту треугольника делят на 100 (или 10) равных частей и через точки деления проводят прямые, параллельные сторонам треугольника. Длина каждой полученной части будет соответствовать 1% (или 10%). Чтобы по методу Гиббса указать состав трехкомпонентной системы, изображенной на диаграмме фигуративной точкой К (рисунок 1.1), из точки К опускают перпендикуляр на стороны треугольника. Длина каждого перпендикуляра соответствует содержанию отдельного компонента. Содержание компонентов A, B и C (%) характеризуется отрезками KF, KE u KD, соответственно.

На использовании второго свойства равностороннего треугольника основан метод Розебума. Для изображения состава трехкомпонентной системы по методу Розебума каждую сторону треугольника делят на 100 (или 10) равных частей и через точки деления проводят прямые, параллельные сторонам треугольника. Длина каждой части соответствует 1% (или 10%). Чтобы указать состав трехкомпонентной системы, изображенной на диаграмме фигуративной точкой *M* (рисунок 1.1), из этой точки проводят прямые, параллельные, параллельные сторонам треугольника и реугольника.

MP, MO и *MN*, соответственно. Метод Розебума используется более широко, так как позволяет судить о содержание в системе всех трех компонентов по делениям, нанесенным на одной стороне треугольника. Так, учитывая, что MP = QC, MO = OQ и MN = AO и принимая сторону AC за 100% получим состав системы, изображенной фигуративной точкой M: содержание компонентов A, B и C (%) характеризуются отрезком QC, OQ и AO, соответственно [41].

1.3.3 Диаграммы с областью расслаивания

Если к системе двух ограниченно растворимых или нерастворимых жидкостей добавить третью жидкость, способную в них растворяться, то добавляемая жидкость будет распределяться между обеими жидкими фазами [44] и будет наблюдаться повышение взаимной растворимости этих двух жидкостей [43]. На диаграмме состояния появится область расслаивания. Фигуративной точке системы, которая лежит внутри этой области, будут отвечать фазовые фигуративные точки двух растворов, на которые распадается система.

Диаграмма состояния, соответствующая системе, в которой компоненты *A* и *B* взаимно ограничено растворимы, а компоненты *A* и *C*, а также *B* и *C* неограниченно взаимно растворимы, показана на рисунке 1.2 (б). Составы двух жидких фаз, на которые распадается система, отвечающая фигуративной точке *n*, определяются только опытным путем. Это может быть объяснено тем, что в данном случае невозможно графически найти направление коннод (отрезка прямой, соединяющей составы сосуществующих фаз на диаграммах фазовых равновесий).

Для анализа системы может быть использовано правило Тарасенкова, согласно которому продолжения всех коннод на диаграммах подобного типа должны пересекаться в одной точке. Отрезок pq является одной из коннод стороны треугольника. Точка пересечения b всех коннод лежит на продолжении одной из сторон треугольника. При определении состава одной пары сопряженных растворов, например x и y, можно найти точку b и по ней построить систему коннод для области расслаивания. Если из точки b провести касательную к кривой pxyq, то получим точку a, которая отвечает составу, при котором система становится гомогенной. Однако правило Тарасенкова соблюдается не для всех систем [44, 45].



Рисунок 1.2 - Графическое изображение диаграммы состояния трехкомпонентной системы с областью расслаивания: а - объемная диаграмма; б - сечение объемной диаграммы плоскостью, соответствующей T₂.

Как было отмечено выше, добавление третьего компонента влияет на взаимную растворимость компонентов бинарной смеси. Если добавляемое вещество растворимо в обоих компонентах, то их взаимная растворимость увеличивается [14, 41, 46, 47].

Например, если в двухслойную систему «эфир/вода» добавить достаточное количество спирта, то наступает неограниченная растворимость. Если добавить вещество, нерастворимое в одном из компонентов, то взаимная растворимость уменьшается.

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с областью расслаивания представлена на рисунке 1.2 (*a*). Критическая точка растворимости *K* в этом примере лежит в плоскости одной из боковых граней объемной диаграммы. Для других систем критическая точка растворимости может находиться внутри диаграммы на вершине куполообразной поверхности или в нижней точке перевернутого купола [48].

При анализе фазовой диаграммы состояния может быть также рассмотрено влияние температуры, давления и состава на вид и число фаз, которые

присутствуют в системе. Число фаз определяется согласно правилу Гиббса. Вид отдельных фаз, которые сосуществуют в тех или иных конкретных условиях, определяется химической природой компонентов. Поэтому графическое представление фазового равновесия более предпочтительно и позволяет отразить взаимные связи между отдельными переменными, провести интерполяцию или экстраполяцию [37].

Таким образом, при помощи тройных диаграмм состояния можно установить области, где присутствуют две фазы или одна (область гомогенности), значения И определить соответствующие ИМ концентраций отдельных компонентов при заданной температуре. Применительно к задаче извлечения нефти из пласта наличие зон гомогенности и их площадь в системе «нефть/реагент/вода» позволяет на стадии лабораторных исследований оценить применимость реагента (растворителя) для смешивающегося вытеснения нефти.

1.4 Адсорбция веществ

Эффективность применения того или иного реагента, используемого для вытеснения нефти из пласта, в значительной мере зависит от его адсорбционных свойств. Прежде всего, адсорбция реагента на поверхности породы в сочетании с физико-химическими свойствами определяет характер его его действия непосредственно на поверхность минералов, слагающих пласт, а также на адсорбированную нефть и ее компоненты. Кроме того адсорбция реагента на породе приводит к снижению его рабочей концентрации и, как следствие, к снижению эффективности действия на пластовые флюиды. При этом в результате адсорбции необратимые возможны потери реагента, что снижает результативность работ в целом. Адсорбционно-десорбционные процессы определяют также динамику движения реагента по пласту.

Таким образом, располагая данными о характере адсорбционных процессов и величине теплот адсорбции, можно прогнозировать характер и динамику адсорбционно-десорбционных процессов, протекающих на поверхности нефтяного пласта при использовании реагентов поверхностно-активного действия.

Для понимания особенностей взаимодействия нефтевытесняющих агентов, пластовых флюидов и поверхности породы нефтяного пласта, следует рассмотреть основные положения процесса адсорбции.

Адсорбция – процесс самопроизвольного увеличения концентрации вещества на границе раздела фаз [41]. Количественно адсорбция выражается с использованием следующих величин:

1. *а* – величина, представляет собой количество адсорбтива (газ или растворенное вещество), находящегося в объеме адсорбционного слоя и отнесенного к единице массы адсорбента (жидкость или твердое тело). Единица измерения - моль/г.

2. α – величина, показывает количество вещества, адсорбированного на единице поверхности адсорбента. Эта величина характеризует поверхностную концентрацию адсорбтива. Единица измерения - моль/м².

3. Величина Γ , представляет собой избыток числа молей адсорбтива в объеме поверхностного слоя площадью 1см² по сравнению с числом его молей в том же объеме. При малых концентрациях адсорбтива адсорбция Γ сопоставима по значению с величиной α , при больших концентрациях адсорбтива величина Γ отличается от α . В случаях, когда концентрация адсорбтива в поверхностном слое меньше его концентрации в объеме, величина Γ имеет отрицательное значение и формулируется как отрицательная адсорбция.

Адсорбция характеризуется следующими основными зависимостями: изобара, изостера и изотерма, из которых последняя наиболее часто используется при изучении адсорбционных процессов [12, 39, 50].

1). изобара - зависимость количества адсорбированного вещества а от температуры при постоянном равновесном давлении p. Графическая зависимость a=f(T) при c=const – изопикна адсорбции;

2). *изостера* - зависимость равновесного давления (или концентрации) от температуры при фиксированном количестве адсорбированного вещества;

3). *изотерма* - зависимость количества адсорбированного вещества а от равновесного давления (или концентрации) при постоянной температуре.

Общие закономерности и особенности адсорбционных процессов могут быть рассмотрены при анализе уравнения Гиббса, связывающим адсорбцию с изменением поверхностной энергии [51].

1.4.1 Адсорбция на границе твердое тело – газ

Тип взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата при адсорбции газов на твердых телах может быть различным: физическим и химическим.

Физическая адсорбция происходит за счет ван-дер-ваальсовых сил и характеризуется обратимостью и экзотермичностью (уменьшением адсорбции при повышении температуры). Тепловой эффект физической адсорбции при этом близок к теплоте сжижения адсорбата (10–40 кДж/моль), например адсорбция инертных газов на угле. Химическая адсорбция протекает за счет химического взаимодействия адсорбента и адсорбата [37, 52] и является необратимой и локализованной, в отличие от физической. Так как это химический процесс, который требует энергии активации порядка 40–120 кДж/моль, её протеканию способствует повышение температуры, как например адсорбция кислорода на серебре или вольфраме при высокой температуре.

Явления физической и химической адсорбции часто сложно различить. При промежуточных вариантах основная масса адсорбата связывается слабо и только небольшая часть – прочно: при низких температурах адсорбция протекает по законам физической адсорбции, при высоких – происходит химическая адсорбция.

С некоторой температуры при ее повышении увеличение химической адсорбции начинает перекрывать падение физической, температурная зависимость при этом имеет выраженный минимум [53, 54]. Однако единой теории, корректно описывающей все виды адсорбции на различных границах раздела фаз, не существует.

1.4.2 Модели адсорбции

Для описания процессов адсорбции используются различные модели. Некоторые из них описывают отдельные виды адсорбции на поверхности раздела твердое «тело/газ» или «твердое тело/раствор».

1.4.2.1 Модель Ленгмюра

Основыне положения теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра:

1) Адсорбция является локализованной и может быть вызвана силами, близкими по природе к химическим.

2) Адсорбция происходит на активных центрах адсорбента, характеризующихся наличием свободных валентностей. Активные центры считают тождественными и независимыми, т.к. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других.

3) На поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул, т.к. каждый активный центр взаимодействует с одной молекулой адсорбата.

4) Процесс адсорбции является равновесным и обратимым. Адсорбированная молекула способна удерживаться активным центром непродолжительное время, после чего десорбируется. Через некоторое время между процессами десорбции и адсорбции устанавливается динамическое равновесие [55].

Изотермы адсорбции описываются уравнением Ленгмюра:

$$a = a_m \frac{Kp}{1 - Kp},$$

где Кр-константа адсорбционного равновесия.

При малых давлениях уравнение Ленгмюра соответствует уравнению изотермы Генри:

$$a = K_{\Gamma} p$$

где

$$K_{\Gamma} = Ka_m$$

Изотермы имеют линейный участок (рисунок 1.3) при малых количествах адсорбированного вещества.



Рисунок 1.3 - Зависимости величины адсорбции а от давления р газа или пара при T=const.

Пунктиром линейный участок изотермы, описывающийся показан уравнением Генри. Изотерма 1 была определена при более высокой температуре, чем изотерма 2 [56]. При повышении температуры равновесная адсорбция уменьшается, в результате изотермы для высоких температур лежат ниже, чем для низких. С ростом температуры не должен изменяться предел адсорбции (количество адсорбата на единицу поверхности при предельно плотной упаковке молекул в мономолекулярном слое), который практически не зависит от температуры и определяется размерами молекул адсорбтива. Таким образом, при повышении равновесного давления или концентрации, должны совпадать изотермы, отвечающие разным температурам. Как правило, этого не наблюдается, потому что при высоких температурах предел адсорбции соответствует достаточно высокому равновесному давлению или концентрации.

Для определения величины *а_m* строят линейный график:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} = \frac{1}{a_m K} \cdot \frac{1}{p}$$

Величина a_m может быть использована для вычисления удельной поверхности адсорбентов. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен обратной величине адсорбции в плотном монослое. Если известна площадь ω , занимаемая одной молекулой в плотном монослое, можно рассчитать *S* - удельную поверхность адсорбента:

$$S = a_m N_A \omega_s$$

где *N*_{*A*} – постоянная Авогадро.
При обработке экспериментальных изотерм для определения величины удельной поверхности *S* адсорбента в настоящее время наибольшее распространение получило уравнение БЭТ [56, 57, 58].

1.4.2.2 Модель Поляни

В лабораторной практике часто сталкиваются с изотермами, которые не имеют второго участка, парктически параллельного оси давлений и соответствующего насыщению поверхности сорбента молекулами адсорбата [39]. Изотерма, имеющая *S*-образную форму характеризует полимолекулярную адсорбцию, при которой на поверхности адсорбента образуется нескольких слоев молекул адсорбата.

Согласно теории Поляни, положение молекул адсорбата не локализовано. Вблизи поверхности адсорбента существует потенциальное адсорбционное силовое поле, которое убывает по мере увеличения расстояния от поверхности. Равновесное давление адсорбтива вдали от поверхности адсорбента p возрастает и в области поверхностного слоя достигает значения давления насыщенного пара p_0 , при этом адсорбат конденсируется. Обратимая изотермическая работа є адсорбционных сил, называемая адсорбционным потенциалом, определяется следующим образом:

$$\varepsilon = RT \ln p_0 / p$$

Под воздействием адсорбционного потенциала создается возможность образования нескольких слоев молекул адсорбата. Наибольшее притяжение и сжатие испытывает первый адсорбционный слой; газообразные продукты в нем конденсируются в жидкость. Притяжение последующих слоев снижается до тех пор, пока плотность вещества понизится до его плотности в окружающей среде.

1.4.2.3 Модель БЭТ

Теории БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) основана на модели адсорбции, предложенной Ленгмюром. Она учитывает возможность послойной полимолекулярной адсорбции:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} \frac{p}{p_0},$$

где *c=const*, связанная с энтропией и теплотой адсорбции, *p*₀ – давление насыщенных паров адсорбата.

Уравнение БЭТ может переходить в уравнение Ленгмюра при низких значениях p и c >> 1. Метод БЭТ - основной метод для определения удельной поверхности твердых тел (катализаторов и сорбентов). Если поры по своим размерам доступны для адсорбции исследуемых молекул, адсорбционный метод является единственным способом определения величины поверхности непористых порошков и наиболее удобным методом расчета внутренней поверхности пористых твердых тел [56, 57, 58].

Таким образом, располагая данными о характере адсорбционных процессов и величине теплот адсорбции, можно прогнозировать предпочтительный характер процессов адсорбции-десорбции, протекающих в пористой среде.

1.4.3 Влияние свойств адсорбента и адсорбтива

На адсорбцию из растворов в значительной степени влияют пористость адсорбента и полярность. Полярные сорбенты, как правило, лучше адсорбируют полярные адсорбтивы, а неполярные - неполярные адсорбтивы [59].

От соотношения размеров пор адсорбента и молекул адсорбтива зависит влияние пористости адсорбента. Мелкопористые адсорбенты обладают большим избирательным действием и влияние химической природы поверхности у них повышено, поэтому при увеличении пористости адсорбента адсорбция малых молекул адсорбтива из растворов возрастает. Такая зависимость наблюдается в том случае, когда молекулы адсорбтива могут легко проникать в поры из-за небольшого размера. Согласно правилу Дюкло-Траубе, адсорбция может сильно замедляться, если крупные молекулы адсорбтива не могут попасть в узкие поры адсорбента. Однако это правило не действует на непористых адсорбентах с гладкой поверхностью. Исходя из правила уравнивания полярности П.А. Ребиндера: если наличие вещества С в поверхностном слое приводит к уравниванию разности полярностей этих фаз, то оно будет адсорбироваться на поверхности раздела фаз А и В. Если полярность вещества С характеризовать диэлектрической проницаемостью при соблюдении Е, то условия

 $\varepsilon A > \varepsilon C > \varepsilon B$ или $\varepsilon A < \varepsilon C < \varepsilon B$ адсорбция будет протекать, если значение полярности вещества *C* лежит между значениями полярностей веществ *A* и *B*.

Чем больше растворимость вещества, тем хуже оно будет адсорбироваться. Дифильные молекулы ПАВ ориентируются на границе раздела «адсорбент/среда» полярной частью молекулы к полярной фазе, а неполярная часть – к неполярной.

Таким образом, все полярные гидрофильные поверхности способны хорошо адсорбировать ПАВ из неполярных или слабополярных жидкостей, а неполярные гидрофобные поверхности хорошо адсорбируют молекулы ПАВ из неполярных жидкостей. На этом основано практическое применение полярных сорбентов для адсорбции поверхностно-активных веществ из неполярных сред (глина, флоридин, силикагели) и неполярных сорбентов для адсорбции из полярных сред (уголь) [39, 60].

1.4.4 Механизм адсорбции

В большинстве работ рассматриваются относительно разбавленные растворы, изотермы интерпретируются по аналогии с адсорбцией из газовой фазы. На механизм адсорбции в различной степени могут влиять такие факторы, как температура, природа растворенного вещества, его химическое строение и взаимодействие с растворителем, природа поверхности, природа взаимодействия между поверхностью и адсорбированным веществом, растворитель, структура адсорбционного слоя. Исходя из термодинамического анализа результатов наиболее важными факторами, определяющими механизм процесса адсорбции из бинарных жидких смесей, признаны: роль растворителя и его конкуренция с растворенным веществом за адсорбционные центры поверхности [53, 54].

Поверхность большинства адсорбентов неоднородна, так как на них находятся как полярные, так и неполярные группы, центры с высокой и низкой энергией адсорбции и адсорбированные из окружающей среды вещества. Наиболее неполярной и однородной считают поверхность графитированной сажи, которая образована базисными графитовыми плоскостями. Пористость, как известно, играет существенную роль в адсорбции из растворов.

Физическое состояние растворенных веществ оказывает важное влияние на адсорбцию. Например, для поверхностно-активных веществ, когда возможно образование надмолекулярных структур, при концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), образуются мицеллы. Поэтому адсорбция ПАВ увеличивается очень слабо. Важную роль в жидком состоянии играют молекулярные взаимодействия, что проявляется в отклонениях от идеальности [61, 62]. Большие отклонения от идеальности необходимо учитывать, поскольку они могут отражать тенденцию раствора к «расслаиванию» на составляющие компоненты, и при проведении любого количественного анализа необходимо знать коэффициенты активности. На адсорбции из водного раствора также отражаются необычные структурные и сольватирующие свойства воды.

В зависимости от химической структуры компонентов между поверхностью молекулы и адсорбата могут возникать различные типы связи, их взаимодействие может быть химическим или физическим:

-хемосорбция (химическая адсорбция);

-водородная связь;

-гидрофобное связывание;

-вандерваальсовы силы.

Наиболее предпочтительным подходом К исследованию механизма адсорбции является изучение изотерм. Важными характеристиками адсорбции являются: температура, скорость адсорбции, степень адсорбции растворителя, наличие плато многих изотермах, форма изотермы, ориентация на адсорбированных молекул, природа взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, тип адсорбции.

В научной литературе описаны изотермы адсорбции различных форм, которые описываются уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра.

Наиболее характерные формы изотерм адсорбции из разбавленных растворов представлены на рисунке 1.4:



Рисунок 1.4 - Наиболее распространенные формы изотерм адсорбции из растворов твердых веществ (а) и жидкостей с ограниченной растворимостью (б).

Вид изотермы адсорбции напоминает параболу, поэтому Бедекер и Фрейндлих предложили эмпирическое уравнение для ее аналитического выражения:

$$a = x/m = K^* p^{1/n},$$

где x – количество адсорбата, m – масса сорбента, K и 1/n – константы, p - равновесное давление в системе.

По изотерме, построенной в логарифмических координатах графически легко найти константы уравнения Фрейндлиха [39]. Однако это выражение применяется не ко всей области используемых концентраций, и оно может оказаться справедливым не для каждой части изотермы. При адсорбции паров на твердом носителе уравнение Фрейндлиха описывает неоднородность поверхности. Если изотерма описывается этим уравнением, то возможно, что поверхность неоднородна, но это не обязательно.

Вероятно, по причине сходства формы изотермы, приведенной на рисунке 1.4 (*a*), с изотермой типа I, полученной для адсорбции газов на твердых телах, можно использовать уравнение Ленгмюра.

Изотермы адсорбции были классифицированы Гильсом. Различные формы рассматриваемых изотерм адсорбции представлены на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 - Типы изотерм адсорбции.

Выделены четыре типа изотерм, классифицированных по форме начального участка, с последующим изменением их формы при более высоких концентрациях связано дальнейшее деление на отдельные типы внутри каждого из классов.

Наиболее общим является класс Ленгмюра (Класс L). Изотермы этого класса на начальном участке вогнуты относительно оси концентраций. Изотермы типа L2 характеризуют насыщение, адсорбция выше этого уровня описывается изотермой типа L3. При дальнейшей адсорбции достигается второе плато и изотерма соответствует типу L4. Наличие максимума характерно для изотерм типа L5, которые отражают состояние вещества в растворе (в чистой системе по термодинамическим причинам максимум невозможен). Изотермы такого типа получают при адсорбции из растворов ПАВ, некоторых красителей и растворов соединений, которые находятся в растворе в виде ассоциатов (примеси высокоактивных ПАВ). Аналогичный набор типов изотерм адсорбции получен и для других классов соединений. На начальном участке изотермы S класса

выгнуты относительно концентрационной оси, далее часто следует точка перегиба. Это придает изотерме S-образную форму. При чрезвычайно сильной адсорбции и очень низких концентрациях наблюдаются изотермы H класса (высокое сродство), которые пересекаются с осью ординат. Начальный линейный участок имеют изотермы C класса (постоянное распределение). Это указывает на постоянное распределение адсорбата между адсорбентом и раствором. Обычно такие изотермы получают для микропористых сорбентов.

О механизме адсорбции много полезной информации позволяет получить теоретический анализ различных типов изотерм. Такая методика аналогична примененной Ленгмюром при исследовании адсорбции газов. Однако постоянная в уравнении Ленгмюра в данном случае связана с энергией активации удаления растворенного вещества с поверхности. Энергия активации не зависит от степени поверхности, если взаимодействие между адсорбированными заполнения молекулами мало, это приводит к изотерме L или H типа. Энергия активации возрастает, если силы взаимодействия между растворенным веществом и адсорбентом меньше силы взаимодействия между адсорбированными молекулами, в этом случае совместную адсорбцию описывает изотерма S типа. При этом молекулы растворенного вещества распределяются на поверхности в виде кластеров или цепей. Такое их положение обусловлено сильной адсорбцией растворителя и монофункциональным характером растворенного вещества.

Адсорбцию на микропористых сорбентах описывает изотерма *C* типа, которая соответствует условиям, когда в широкой области концентраций число адсорбционных центров постоянно. Новые центры появляются по мере заполнения имеющихся, пропорционально количеству адсорбированного из раствора вещества увеличивается поверхность, доступная для адсорбции [54].

1.4.5 Определение адсорбционных характеристик

Для измерения теплоты адсорбции применяют калориметрический метод [53, 63]. Однако при очень малых количествах адсорбированного вещества для свойств исследования поверхности не могут быть использованы ΗИ калориметрические, Поэтому ΗИ статические методы. метод газовой

хроматографии [64] находит широкое применение для определения параметров адсорбции при введении 10^{-9} г адсорбата. Исходя из времени удерживания и условий опыта (скорости газа-носителя, температуры, массы адсорбента в колонке и некоторых других параметров) можно рассчитать константу адсорбционного равновесия K_{Γ} (константа Генри), которая связана с межмолекулярным взаимодействием «адсорбат-адсорбент» и определяется по уравнению изотермы Генри $a=K_{\Gamma}p$. При малых количествах адсорбата из зависимости K_{Γ} от температуры можно определить энтропию и теплоту адсорбции [65].

Таким образом, изотермы адсорбции, измеренные при различных температурах необходимы для сопоставления происходящих при адсорбции межмолекулярных взаимодействий, позволяющих судить о геометрической структуре и химии поверхности адсорбента, количественного изучения и для характеристики свойств адсорбентов (их удельной поверхности, распределения объема пор по размерам и т.п.) [66].

1.5 Определение изотерм адсорбции из хроматографических данных

1.5.1 Изотермы адсорбции

адсорбции из растворов наблюдаются В исследованиях все типы взаимодействий. Тип взаимодействия зависит от скорости установления равновесия. Физическая адсорбция при комнатной температуре, как правило, является гораздо более быстрым процессом, чем хемосорбция. Результаты определения скорости десорбции в подходящем растворителе вместе с данными десорбирующегося анализа вещества также могут быть полезны при установлении типа адсорбции. Форма изотермы адсорбции дает качественную информацию о природе взаимодействия «растворенное вещество/поверхность». Согласно Гильсу, изотермы типа Н указывают на очень сильную связь (рисунок 1.3). Изотермы типов *S* и *L* характеризуют нехимические типы адсорбции, т.к. обусловлены образованием водородных или гидрофобных связей, действием дисперсионных сил. Для точного анализа типа связи с поверхностью при изучении химии адсорбционного слоя на микроскопическом уровне

используют метод ИК-спектроскопии, который применяется для исследования границы раздела твердое тело – жидкость.

Физическая адсорбция универсальна, а специфическая природа взаимодействия обычно определяется химической природой взаимодействующих веществ. Энергия взаимодействия относится к обменным процессам и дает важную дополнительную информацию.

Наиболее важной характеристикой адсорбционного слоя на границе раздела «твердое тело/жидкость» является его толщина. Монослой может содержать один или два компонента. Ступени на изотермах адсорбции отражают либо образование полимолекулярных слоев, либо изменение ориентации на поверхности. Специфическая ориентация молекул зависит от некоторых факторов:

концентрации раствора;

▶ взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом;

> химической природы веществ, участвующих в процессе адсорбции;

боковых (латеральных) взаимодействий между адсорбированными молекулами.

Исходя из величин предельной адсорбции, площади поверхности и размеров молекул обычно судят об ориентации. При любой данной концентрации предельная адсорбция понижается с повышением температуры, т.е. в целом процесс является экзотермическим [63].

1.5.2 Связь вида изотермы адсорбции с формой пика на хроматограмме

Линейную скорость u_c перемещения концентрации *с* вещества в газовой фазе вдоль колонки, объемную скоростью потока газа *w* и наклон изотермы распределения dc_a/dc связывает основное уравнение теории равновесной хроматографии:

$$u_c = \frac{\omega}{v + v_a dc_a / dc}$$

где v - объем газовой фазы, v_a – объем адсорбционного слоя на единицу длины хроматографической колонки; c_a - концентрация исследуемого вещества в адсорбционном слое.

Таким образом, форма изотермы адсорбции зависит от скорости перемещения газа вдоль колонки. Если изотерма подчиняется закону Генри (линейная), то производная $dc_a/dc = const$ и скорость передвижения вдоль колонки всех концентраций в газовой фазе одинакова.

При бесконечном разбавлении имеет место область Генри, где происходят только межмолекулярные взаимодействия типа «сорбат/неподвижная фаза», взаимодействием молекул сорбата между собой в этом случае можно пренебречь. При этом хроматографические пики симметричны (рисунок 1.6 *a*) и время удерживания не зависит от количества введенного вещества [67, 68].



Рисунок 1.6 - Вид изотерм адсорбции и графическое интегрирование соответствующих им хроматографических пиков.

Основной характеристикой выходящего компонента является время удерживания, которое зависит от температуры и скорости газа-носителя (азота или гелия). Удерживаемый объем V_R равен произведению времени удерживания t_R и объемной скорости газа-носителя w: $V_R = tRw$ и непосредственно связан с такими термодинамическими характеристиками системы как энтропия, теплота адсорбции, энергия Гиббса.

Для точности физико-химических исследований в уравнение для расчета удерживаемого объема необходимо вводить поправки, которые учитывают такие параметры как давление и температуру в колонке, а также время, за которое газноситель проходит через колонку. Время удерживания также может зависеть от неподвижной фазы g в колонке и от удельной поверхности S адсорбента. Значения V_g или V_a рассчитывают по уравнениям:

$$V_g = V_R/g$$
 или $V_a = V_R/gS$.

Удерживаемый объем V_a при нулевых и близких к ним заполнениях поверхности равен константе адсорбционного равновесия K_{Γ} [69, 70, 71]. Константа Генри K_{Γ} при бесконечно малой концентрации вещества связана с удерживаемым объемом соотношением:

$$K_{\Gamma} = \rho V g$$

где *р* – плотность неподвижной жидкой фазы при температуре опыта.

Величина производной dc_d/dc изменяется с изменением концентрации *c* при отклонении изотермы от закона Генри. Если при увеличении концентрации *c* производная dc_d/dc уменьшается, то изотерма адсорбции обращена выпуклостью к оси адсорбции (рисунок 1.6 *б*). Если высокие концентрации перемещаются с большей скоростью, чем низкие, то передняя граница пика обостряется, а задняя растягивается. Если с ростом *c* увеличивается производная dc_d/dc , изотерма адсорбции становится выпуклой к оси концентраций (рисунок 1.6 *в*), при этом низкие концентрации будут перемещаться быстрее, что приводит к обострению задней границы пика и растягиванию передней.

В теории равновесной хроматографии форма хроматографического пика определяется только равновесной изотермой адсорбции, т.к. предполагается соблюдение условий, устраняющих диффузионное и кинетическое размывание хроматографической полосы [66].

Возможности хроматографических методов исследования химии поверхности твердых тел и их адсорбционных свойств широко используются в

лабораторной практике. Так в работе [72] методами газовой хроматографии в сочетании с методами статической адсорбции и ИК-спектроскопии исследована химия поверхности модифицированного углеродного волокна и адсорбента на его основе. Проведенный комплекс исследований для ряда адсорбатов органической природы (углеводороды, спирты, простые эфиры) позволяет определить их основные характеристики: индексы Ковача, удерживаемые объемы и теплоты адсорбции, а также установить характер поверхности адсорбентов. В работе [73] приведены результаты хроматографических исследований адсорбции гексана, циклогексана и бензола в нелинейной области изотермы на поверхности активированного монтмориллонита. Определены природного И термодинамические характеристики адсорбции при различном заполнении поверхности, что позволило оценить влияние поверхностных активных центров на удерживание молекулярных зондов. Работа выполнена на стандартном лабораторном оборудовании (хроматограф ЛХМ-8МД) с использованием В качестве насыпных колонок. предмета исследования использовали модифицированные природные алюмосиликаты. Хроматографический метод исследования адсорбентов может быть использован также для решения новых экспериментальных задач. В работе [74] предложен метод определения адсорбционного объема по адсорбции газов, измеренных в широком интервале давлений. Метод был апробирован на примере носителей различной природы и показал сравнимость результатов с методом, описанным в литературе.

1.6 Методы повышения нефтеотдачи пластов

1.6.1 Классификация методов и факторы, определяющие их эффективность

Методы разработки нефтяных месторождений делят на традиционные, такие как искусственное поддержание пластового давления закачкой воды или газа, естественные режимы и методы увеличения нефтеотдачи пластов, которые называют третичными методами [6]. В рамках настоящей работы рассматриваются физико-химические методы увеличения нефтеотдачи.

К физико-химическим видам воздействия относят заводнение с применением щелочных, полимерных и мицеллярных растворов, соляной и

серной кислот, растворов ПАВ и других реагентов. В этой группе, в настоящий момент, можно выделить метод «системной» обработки призабойных зон (ОПЗ). В зарубежной практике в физико-химических видах воздействия выделяют первые три группы – полимерное, щелочное и мицеллярное заводнение. К данным видам воздействия следует отнести также метод смешивающегося вытеснения нефти, основанный на закачке органических растворителей (фракции углеводородов, спиртов, эфиров, продуктов нефтехимического синтеза).

Методы увеличения нефтеотдачи основаны на следующих изменениях характеристик нефти в пласте:

- снижение поверхностного натяжения на межфазной границе «нефть/вытесняющий агент»;

- снижение отношения подвижностей вытесняемого и вытесняющего флюидов (за счет уменьшения вязкости нефти или подвижности вытесняющего агента);

- перераспределение пластовых жидкостей и газов, способствующее консолидации нефтяных запасов [75, 76, 77].

1.6.2 Основы применения метода заводнения при вытеснении нефти

В настоящее время заводнение является основным способом вытеснения нефти, применяемым как при разработке истощенных месторождений, так и на начальной стадии эксплуатации для поддержания пластового давления.

Преимущество воды перед другими вытесняющими агентами состоит в ее универсальном распространении и относительно несложной технологии ее использования. Вследствие этого расходы на заводнение значительно ниже, чем при других способах. Заводнение позволяет повысить конечную нефтеотдачу пластов в среднем до 40-50%, а при благоприятных геологических условиях и своевременном проведении до 60-70% [78].

Процесс вытеснения нефти водой из нефтеносных пластов весьма сложен. Нефтеносные пласты представляют собой сложные гидродинамические системы, неоднородные по проницаемости, пористости и смачиваемости, насыщенные несмешивающимися флюидами. Эффективность вытеснения нефти водой характеризуется коэффициентом нефтеотдачи, который представляет собой произведение двух величин: коэффициента охвата пласта заводнением и коэффициента нефтевытеснения.

Основными факторами, влияющими на коэффициент охвата пласта заводнением, являются соотношение вязкостей нефти и воды, степень неоднородности и расчлененности пластов.

Коэффициент нефтевытеснения характеризует эффективность вытеснения нефти водой в зоне, промываемой водой. Соотношение вязкости воды и нефти, неоднородность пористой среды и избирательная смачиваемость являются факторами, влияющими на коэффициент нефтевытеснения.

Нефть является непрерывной фазой, которая при условии проникновения в эту зону вытесняющего агента (воды, газа) становится подвижной. В промытых нефтенасыщенность низка, водой зонах И остаточная нефть, же при существующих пластовых условиях градиентах давления, является В неподвижной [79, 80]

Для выяснения ее распределения в пористом нефтяном пласте необходимо рассматривать процессы взаимного вытеснения жидкостей из пористых сред.

Современные системы разработки нефтяных месторождений с применением заводнения позволили существенно повысить текущую добычу и конечную нефтеотдачу разрабатываемых залежей. Благодаря применению методов заводнения значительно сокращаются сроки разработки крупных нефтяных месторождений. И все же, несмотря на увеличение нефтеотдачи в результате заводнения нефтяных пластов, в них остаются еще большие количества нефти.

Детальный учет неоднородности пластов и применение полученных методов регулирования разработки нефтяных месторождений одни из основных процессов повышения текущей и конечной нефтеотдачи продуктивных горизонтов. Однако возможности заводнения как метода увеличения нефтеотдачи имеют вполне определенный предел, обусловленный физической сущностью этого процесса. При фильтрации двух несмешивающихся жидкостей – нефти и воды на границе раздела между ними действуют капиллярные силы. Эти силы создают добавочные фильтрационные сопротивления и приводят к тому, что даже после многократной промывки пласта нагнетаемой водой в пористой среде остается практически не извлекаемая нефть. Поэтому в последнее время внимание наших и зарубежных исследователей все больше привлекают другие различные методы увеличения нефтеотдачи [9].

1.6.3 Вытеснение нефти углеводородными растворителями

Широкий спектр технологий воздействия на призабойную зону пласта и на сам нефтяной пласт основан на использовании различных органических растворителей.

Применение углеводородных растворителей способствует изменению некоторых свойств и состояния отложений и флюидов, насыщающих пласт [81, 82]. Эффективность от обработки пласта составами на основе растворителей обусловливается их высокой растворяющей способностью по отношению к органическим соединениям, выпавших в призабойной зоне пласта и сильного снижения межфазного натяжения.

По литературным данным в той или иной степени в процессах добычи нефти известно использование более 100 углеводородных растворителей, включая различные углеводородные газы [7, 83, 84]. Многие из них можно применять как вещества для обработки призабойной зоны пласта, так и для создания оторочки растворителя при вытеснении нефти из пласта [63, 70, 85].

Принципиально возможно два механизма нефтевытеснения:

- закачка растворителя в заводненный пласт;

- закачка растворителя перед водой.

Оба механизма позволяют практически полностью вытеснить нефть из пласта. Основное отличие заключается в затратах растворителя.

Механизм движения компонентов при вытеснении оторочкой растворителя согласно [84] можно представить в виде схемы (рисунок 1.7).



Рисунок 1.7 - Схема вытеснения нефти из пласта при нагнетании в модель его оторочки растворителя: 1-растворитель, 2-нефть, 3-вода.

В общей схеме движения сформировавшегося фильтрационного потока авторы [84] выделяют семь зон с характерным для каждой зоны взаимодействием компонентов.

Зона I – участок пласта перед оторочкой растворителя, где происходит движение нефти в присутствии связанной воды.

Зона II – участок пласта, где движется зона смеси нефти и растворителя, имеющая переменную вязкость и характеризующаяся убывающей до нуля концентрацией нефти. Движение происходит в присутствии связанной воды. Размер зоны уменьшается с пройденным расстоянием.

Зона III – участок пласта, занятый жидкостью оторочки в присутствии связанной воды. Размер зоны уменьшается с пройденным расстоянием.

Зона IV – зона контакта оторочки растворителя с барьером связанной воды. Характер вытеснения растворителя водой вследствие обратного (µ0<1) соотношения вязкостей взаимодействующих жидкостей близок к поршневому. За фронтом остается часть не вытесненного растворителя.

Зона V – барьер связанной воды, отделяющий нагнетаемую воду от жидкости оторочки. Насыщенность пор связанной водой в зоне барьера не достигает 100% из-за наличия в порах «защемленного» растворителя. Протяженность барьера по мере движения увеличивается.

Зона VI – область перемешивания воды, составляющей барьер связанной воды и нагнетаемой. Эта зона характеризуется плавным изменением свойств воды от связанной к нагнетаемой. Размеры этой зоны несколько увеличиваются с пройденным расстоянием. Движение водной смеси на этом участке происходит при наличии в пористой среде невытесненного растворителя. Если в

вытесняющей воде будут добавки ПАВ или загущающие добавки, то оставшийся в порах растворитель, возможно, начнет дополнительно вытесняться.

Зона VII – область движения нагнетаемой воды в присутствии не вытесненного растворителя.

Важным технологическим показателем исследуемого процесса вытеснения является объем оторочки, которую необходимо закачать в пласт. На контакте с нефтью и в заводненной области пласта могут происходить потери растворителя, поэтому по мере движения оторочки в пористой среде уменьшается её объем [84, 86].

Следует отметить, что реальные нефтяные пласты, как правило, не являются однородными, поэтому при закачке растворитель будет по иному распределяться в объеме пласта и фильтроваться в наиболее проницаемые пропластки. Кроме того, наличие в составе пород, слагающих пласт, глинистых частиц будет сопровождаться их набуханием в присутствии закачиваемой воды и снижением проницаемости того или иного интервала.

Описанный в работе [75] комплекс исследований, позволил авторам сделать вывод о том, что закачиваемый растворитель не только способствует вытеснению нефти, но и может существенно влиять на процесс набухания глин. Это, в свою очередь, влияет на проницаемость пласта (модели пласта) и, как следствие, на процесс фильтрации нефти в целом. Влияние этого фактора – проницаемости пласта по воде – в отдельных случаях может быть настолько велико, что вытеснение нефти будет прекращено, так как вода перестанет поступать в пласт. С другой стороны, первоначальная закачка воды в пласт для вытеснения нефти неизбежно сопровождается эмульгированием нефти в воде, что создает дополнительное фильтрационное сопротивление нагнетаемой воде и препятствует эффективному вытеснению нефти, особенно в неоднородных пластах [87, 88].

Вероятность образования водонефтяной эмульсии снижается в случае закачки растворителя перед водой, поэтому закачка воды будет облегчена. Кроме того, это может позволить снизить давление закачки воды, что немаловажно для реальных промысловых испытаний [9].

1.6.4 Извлечение нефти смешивающими растворителями

Одним из основных недостатков процесса вытеснения нефти обогащенным газом являются высокие затраты на растворитель. При вытеснении сухим газом высокого давления приходится проводить процесс при очень высоких давлениях, $\kappa \Gamma / c M^2$ 210 [89. 90]. обычно Процесс оторочкой, свыше вытеснения смешивающейся с нефтью, позволяет закачивать более дешевый проталкивающий агент и, кроме того, проводить его при более низких давлениях – порядка 84 кг/см². Введение оторочки способствует уменьшению капиллярного давления между нефтью и вытесняющей фазой и размыванию межфазной границы [91, 92, 93, 94].

За счет высокого коэффициента площадного охвата и высокого значения коэффициента вытеснения за счет смешивания нефти с вытесняющим агентом при обычном заводнении повышается нефтеотдача в процессе вытеснения углеводородной фазы растворителем, проталкиваемым водой. Коудл и Дайес в своих работах предложили закачивать воду одновременно со смешивающейся др. показали [9], что эффективность оторочкой. Блеквелл и процесса нефтевытеснения смешивающейся оторочкой зависит стабильности ОТ смешивающейся оторочки, соотношения вязкости растворителя и нефти, а также от гравитационного разделения из-за различия плотностей.

Вариантом смешивающегося вытеснения нефти (СВН) является использование для этой цели спиртов и простых эфиров.

1.6.4.1 Смешивающее вытеснение нефти спиртами

Процесс вытеснения нефти оторочкой спирта отличается от вытеснения нефти смешивающимися агентами тем, что при этом будут вытесняться как нефть, так и связанная вода, присутствующие в пласте, если концентрация спирта в оторочке достаточно высока. Если содержание спирта ниже определенного значения концентрации, то происходит заводнение по традиционной схеме при условии, что в качестве проталкивающей оторочку жидкости используется вода. Благодаря низкой стоимости и благоприятному воздействию на площадной

коэффициент охвата при площадном вытеснении для проталкивания спирта обычно используется вода [9].

В зависимости от требуемых объемов воды и спирта тип спирта определяют эффективностью вытеснения нефти. При лабораторных исследованиях процесса вытеснения спиртом применяли изопропанол, метанол, пентанол, бутанол, 2бутанол и трет-бутанол. Применение бутилового спирта в промышленных масштабах ограничено из-за его высокой стоимости [86, 87, 88]. Каждый из перечисленных спиртов обладает различной степенью растворимости в воде и пластовой нефти. От этого зависит механизм процесса нефтевытеснения из пласта оторочкой спирта [5, 9].

Было установлено, что общее количество растворителя, необходимое для достижения полного извлечения нефти в системе, всегда было меньше, когда после нефтерастворимой оторочки спирта, проталкиваемого водой, создавали водорастворимую оторочку спирта. В случае использования только одной оторочки требуется меньшее количество спирта, растворяющегося преимущественно в нефти, по сравнению со спиртом, более растворимым в воде. В идеальном случае, при использовании спиртов, у них должна быть максимальная взаимная растворимость, и при этом будет снижаться концентрация спирта, необходимая для достижения смешиваемости системы.

Одной из проблем при поддержании эффективного вытеснения спиртами является относительная скорость компонентов, которой определяется положение фронта вытеснения между спиртом, пластовой нефтью и пластовой водой. Водная фаза может двигаться быстрее, если спирт растворим в ней и наоборот, если спирт предпочтительнее растворим в углеводородной фазе, то данная фаза будет обладать большей скоростью, по сравнению с водной. Чем лучше спирт

растворим как в водной, так и нефтяной фазах, тем ближе скорости движения компонентов.

Для решения проблемы скорости движения компонентов были предложены:

использование смеси растворителей. Первый растворитель должен
смешиваться как с нефтью, так и с водой, а второй – должен быть больше
растворим в пластовой нефти;

- предварительное смешивание спирта и пластовой нефти. В этом случае вытеснение на фронте осуществляется смесью спирта и нефти, которая до некоторой степени предпочтительнее смешивается с нефтью. Чтобы предотвратить обратный переход смеси к двухфазной или несмешивающейся системе по мере продвижения фронта вытеснения, перед смесью нефти и спирта необходимо закачивать оторочку спирта [9].

1.6.4.2 Смешивающее вытеснение нефти простыми эфирами

Простые эфиры могут быть использованы в процессах вторичного извлечения нефти после обычного заводнения. Перспективность применения составов на основе простых эфиров для обработки пласта как вблизи призабойной зоны скважины, так и в его объеме обуславливается их высокой растворяющей способностью по отношению к нефти и ее тяжелым компонентам, комплексным действием на пласт, пластовые флюиды и высокими технологическими показателями.

В научно-технической литературе в качестве эффективного взаимного растворителя предлагается монобутиловый эфир этиленгликоля для процессов нефтедобычи [7]. Основная область использования МБЭЭГ - это кислотные обработки призабойной зоны пласта (ОПЗ). Такой выбор обусловлен низкой адсорбцией агента на поверхности породы и эффективностью удаления нефти, а также значительным снижением межфазного натяжения на границе между нефтью и водой. Важно также то, что МБЭЭГ способен растворяться в воде и нефти, что существенно изменяет свойства отдельных флюидов и повышает их взаимную растворимость.

Имеющийся положительный промысловый опыт применения монобутилового эфира этиленгликоля в технологиях ОПЗ позволяет рассматривать этот растворитель и его аналоги в качестве перспективного нефтевытесняющего агента для лабораторных и промышленных испытаний [8].

Однако информация о том, каким набором свойств на практике должен обладать тот или иной растворитель для эффективного извлечения нефти в доступной технической литературе отсутствует.

Технологии получения простых эфиров и их применение в промышленности

В промышленности наиболее распространенным методом получения эфиров гликолей является их синтез из окиси этилена и различных спиртов. Катализаторами процесса оксиэтилирования могут служить различные соединения как кислотного, так и основного характера [96].

В лабораторной практике эфиры гликолей могут быть синтезированы по реакции Вильямсона путем нагревания алкилгалогенида и гликоля в присутствии щелочи.

Моноалкиловые эфиры этиленгликоля имеют широкое практическое применение. Особенно ценным качеством эфиров гликолей является их сродство, как к гидрофильным, так и гидрофобным веществам, обусловленное наличием в молекуле эфира гликоля биполярных групп. Такие соединения имеют высокую поверхностную активность. Это и определило их использование в качестве растворителей, пластификаторов, солюбилизаторов, моющих и очищающих средств [97].

Моноэфиры этиленгликоля широко используются как растворители благодаря полной нейтральности и высокой способности к смешению с другими растворителями [76], умеренной скорости испарения и хорошему розливу пленок [77]. Этилцеллозольв и другие родственные соединения используются как добавки в моторных и реактивных топливах для предотвращения выделения и замерзания растворенной в топливах воды [98, 99, 100]. Для улучшения растворимости и снижения вязкости ароматических соединений к алифатическим углеводородам добавляют метиловый эфир пропиленгликоля. Это делает возможным частичную или полную замену ароматических растворителей. Метиловый эфир пропиленгликоля обладает слабым запахом, мало токсичен и меньше загрязняет окружающую среду [99].

Бутиловый эфир пропиленгликоля и бутиловый эфир дипропиленгликоля применяется в качестве сорастворителей и коалесцирующих агентов в водных красках. При этом по свойствам они превосходят целлозольвы. У эфиров гликолей: хорошая совместимость, высокие коалесцирующие свойства, стабильность к гидролизу, низкая токсичность.

В целом широкому использованию эфиров гликолей в различных отраслях производства способствует их уникальное сочетание физико-химических свойств и малая токсичность для человека и животных [101].

Заключение по литературному обзору

Анализ научно-технической литературы и промысловый опыт разработки нефтяных месторождений показывает. что использование метода нефти смешивающегося вытеснения обеспечивает наиболее эффективное извлечение нефти из пласта [91, 94]. Данный метод включает закачку в пласт органического растворителя и вытеснение смеси нефти и растворителя водой. Достоинством метода является возможность использования различных (широкой органических растворителей фракции легких углеводородов, вторичных продуктов нефтехимических производств и их смесей). К недостаткам метода смешивающегося вытеснения нефти следует отнести его высокую себестоимость при реализации на практике. В то же время для достижения предельного извлечения нефти из пласта, а также при разработке коллекторов с минимальной проницаемостью, когда метод заводнения не может быть реализован с достаточной степенью эффективности, такой подход представляется наиболее перспективным.

Поэтому особенно важно для реализации метода смешивающегося вытеснения нефти использовать наиболее эффективные нефтевытесняющие агенты (растворители), подобранные на основании научных исследований.

В технической литературе в качестве растворителей для СВН рекомендуется использование спиртов. Спирты способствуют гидрофилизации поверхности породы и увеличивают подвижность нефти, а также снижают ее адсорбцию. Кроме того, спирты могут растворяться в нефти и воде, что

обеспечивает образование подвижной переходной зоны на границе фаз и является одним из условий эффективного вытеснения нефти в целом.

Анализ литературных данных показывает, что процесс извлечения нефти из гидрофильных коллекторов с использованием универсальных (взаимных) растворителей, которые наиболее соответствуют критериям применимости в рамках модели смешивающегося вытеснения нефти, изучен недостаточно. Необходимы детальные исследования, позволяющие выделить основные параметры, характеризующие такие растворители применительно к задачам извлечения нефти, и определить области их эффективного использования.

В настоящем исследовании на примере ряда моноалкиловых эфиров этиленгликоля рассмотрена возможность научно обоснованного подбора эффективных растворителей для увеличения коэффициента извлечения нефти и регулирования процесса разработки месторождений нефти, которые находятся на разных стадиях эксплуатации. Выполненный комплекс исследований включает изучение характера распределения эфиров в системе «углеводород/вода» при различных условиях, а также изучение особенностей процессов адсорбции на поверхности породы пласта.

Глава 2 РЕАГЕНТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Этапы выполнения экспериментов и выбор объектов исследования

В настоящей работе выполнен комплекс исследований физико-химических свойств эфиров (МАлкЭЭГ) моноалкиловых этиленгликоля с длиной углеводородного радикала C_1 - C_5 с учетом задач, сформулированных на основании анализа литературных данных. Изучено распределение МАлкЭЭГ в системе «углеводород/вода», исследованы параметры их адсорбции на искусственных и сорбентах, определено влияние природных ИХ процесс на вытеснения углеводородов из моделей нефтяного пласта.

Данная работа имеет прикладное значение и может быть использована при разработке технологий повышения коэффициента извлечения углеводородов, основанных на применении химических реагентов. Поэтому представляют интерес исследования свойств нефытевытесняющих реагентов, проведенные с применением пластовых флюидов (дистиллированная вода, керосин, нефть) и образцов нефтеносной породы. В настоящей работе на примере образцов керна Барсуковского продуктивных пластов месторождения Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна исследованы поверхностные свойства породы и выполнены лабораторные эксперименты моделированию процесса ПО нефтевытеснения.

При исследовании характера распределения МАалЭЭГ (С1-С4) в системе «углеводород/вода» в качестве органической фазы использовали додекан и гексан, для моноамилового эфира этиленгликоля (С5) - гептан. Для исследования процессов адсорбции и фильтрации, а также при определении межфазного натяжения на границе «углеводород/вода» в присутствии эфиров были использованы модельные жидкости, твердые синтетические и природные носители. В экспериментах в качестве модели нефти использовали нефть объекта Барсуковского месторождения И додекан, В качестве водной фазы дистиллированную воду.

Исследования проводили в несколько этапов.

Первоначально с использованием газохроматографического метода анализа было изучено распределение МАлкЭЭГ в системе «углеводород/вода» путем определения значений коэффициентов распределения и построения фазовых диаграмм состояния трехкомпонентных систем [102].

На следующем этапе проведено определение теплот и изотерм адсорбции додекана, воды и МАлкЭЭГ на кремнеземе «Силохром С - 80» (гидрофильный сорбент) и «СНROMATON NAW-DMCS, пропитанный 15 % APIEZON L» (гидрофобный сорбент) и на образцах керна Барсуковсого месторождения, подготовленных различными способами. Теплота адсорбции количественно характеризует интенсивность взаимодействия вещества (адсорбтива) с поверхностью носителя (адсорбента) [103]. Поэтому величина теплоты адсорбции додекана, воды и эфира этиленгликоля на рассматриваемых сорбентах позволяет оценить свойства поверхности носителя и вероятность протекания конкурентной адсорбции различных адсорбтивов при их совместном присутствии.

В работе дополнительно измерена величина межфазного натяжения (σ) на границе «углеводород (нефть)/вода» в присутствии исследуемых реагентов. Такие исследования также позволяют прогнозировать эффективность применения агентов с низкими значениями межфазного натяжения для повышения коэффициента нефтевытеснения.

Заключительный этап работы посвящен лабораторным исследованиям по вытеснению нефти из моделей пласта с использованием МАлкЭЭГ и сформулированы основные рекомендации по их дальнейшему применению в практике лабораторных экспериментов по разработке составов для технологий повышения нефтеотдачи пластов.

Последовательность проведения экспериментов, а также взаимосвязь объектов исследования и лабораторных методик были определены применительно к процессам извлечения нефти на основании сложившейся лабораторной практики изучения фильтрационно-емкостных и поверхностных свойств пород-коллекторов. На каждом этапе исследований проводилось решение комплекса задач по выявлению характерных особенностей рассматриваемых

систем, по установлению оптимальных параметров использования МАлкЭЭГ в рамках проводимого комплекса экспериментов и выявлению особенностей процессов, протекающих в пористых средах в присутствии агентов такого рода.

2.2 Химреагенты и используемые материалы

При проведении комплекса исследований были использованы следующие реагенты и материалы.

2.2.1 Методы подготовки реагентов

В работе при определении коэффициентов распределения и построения фазовых диаграмм, при определении температур и изотерм адсорбции, а также при измерении межфазного натяжения использовали следующие химические соединения квалификации «хч», «чда» и «осч»: гексан, гептан, додекан, эфир этиленгликоля (ММЭЭГ), монометиловый моноэтиловый эфир этиленгликоля (МЭЭЭГ), монопропиловый эфир этиленгликоля (МПЭЭГ), (МБЭЭГ) монобутиловый эфир этиленгликоля И моноамиловый эфир этиленгликоля $(MA\Im \Im \Gamma).$ Bce вещества, кроме эфира моноамилового этиленгликоля использовали в товарной форме без дополнительной очистки. МАЭЭГ в рамках данной работы был синтезирован и путем многократной перегонки очищен до параметров, соответствующих табличным данным [104].

При проведении фильтрационных исследований по оценке влияния МАлкЭЭГ на эффективность извлечения нефти из насыпных моделей объекта Барсуковского месторождения в качестве модели нефти использовали керосин (удельная плотность 0,780 г/см³, кинематическая вязкость 1,20 мм²/с) и нефть объекта Барсуковского месторождения [105], предварительно дегазированную и очищенную путем центрифугирования. Основные свойства нефти: удельная плотность – 0,885 г/см³; динамическая вязкость–3,91 мПа*с; содержание парафина – 1,93 % масс.; смол и асфальтенов – 7,52 % масс. [83]. Пластовая температура 55,0 °С.

В таблице 2.1 представлены основные физико-химические характеристики используемых в работе органических растворителей:

Органический растворитель	$d_4^{20},$ Γ/cM^{3*}	$n_{\rm D}^{20}*$	$t_{\kappa un}, ^{\circ}\mathrm{C}^{*}$	Раствори- мость в воде, %*	Содержание вещества, % (не менее)
Гексан	0,6590	1,3749	69,0	0,014 ¹⁵	99,7 (чда)
Гептан	0,6838	1,3876	98,4	0,000242 ²⁵	99,5 (хч)
Додекан	0,7490	1,4221	213,0	Н	99,9 (осч, э)
ММЭЭГ	0,9646	1,4021	124,6	∞	99,7
МЭЭЭГ	0,9311	1,4076	135,6	∞	99,5
МПЭЭГ	0,9101	1,4140	152,0	∞	99,8
МБЭЭГ	0,9022	1,4198	170,2	9,8 ²⁰	99,0
МАЭЭГ ^х	0,8926	1,4239	188,0	-	92,0

Таблица 2.1 – Органические растворители и их основные физико-химические свойства

* - справочные данные [106, 107, 108].

2.2.2 Методика синтеза моноамилового эфира этиленгликоля.

В трехгорлую круглодонную колбу (500,0 мл), снабжённую механической мешалкой, трубкой для подвода газа и конической воронкой, поместили 200,0 г этиленгликоля (чда). Затем при перемешивании в токе азота медленно добавили свеженарезанные кусочки натрия (23,0 г).

Далее трубку для подвода газа заменили на обратный холодильник, а коническую воронку – на капельную. К горячему раствору натрия в этиленгликоле при интенсивном перемешивании прибавили по каплям 151,0 г амилбромида, кипятили 1час, охладили, дали отстояться и декантировали. Для идентификации продуктов реакции был проведён газохроматографический анализ полученных фракций. Условия проведения исследований: газовый хроматограф Тгасе GC Ultra, детектор ПИД, колонка – HP-5ms, температура детектора и испарителя 250 °C, программируемый режим (Т_{колонки} от 70 до 200 °C, скорость 10 град/мин, объем пробы 0,2 мкл. В результате анализа был идентифицировано вещество - моноамиловый эфир этиленгликоля [109, 110]. Чистота продукта составила 92,0%, масса 91,0 г (выход 49,0%), объём 102,0 мл.

2.2.3 Методы подготовки материалов для исследований

Создание насыпных моделей проводили с использованием кернового материала (порода продуктивного нефтяного пласта) из интервала отбора отложений низов покурской свиты альб-сеноманского горизонта Надым-Пурской нефтегазоносной области Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. Основные фильтрационно-емкостные свойства и литолого-петрофизические параметры пород исследуемого объекта представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Литолого - петрофизические параметры образцов кернового материала

№ скв.	Интервал отбора керна, м	Литолого-петрографическое описание пород	Пористость, %	Проницае- мость, *10 ⁻³ мкм ²	Карбонат- ность, %
3137	1672,0- 1687,0	Переслаивание песчаников, алевролитов и аргиллитов; песчаник мелкозернистый	27,6	137,0	6,8

Дополнительно в лаборатории петрофизических исследований ОАО «СибНИИНП» был определен элементный состав пород данного объекта методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Результаты представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Результаты определения содержания основных о	оксидов в породах
керна Барсуковского месторождения	

Интервал отбора, м (место отбора, м)	П.п.п, % масс.*	Основные оксиды в составе породы, % масс.								
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P_2O_5	SO_3	K ₂ O	CaO	TiO ₂
1672,0 - 1687,0 (2,3)	5,89	3,19	0,82	15,00	60,60	0,069	0,012	2,43	9,50	0,32
		V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	NiO	CuO	ZnO	PbO
		0,006	0,027	0,14	1,71	<0,001	<0,001	0,0065	0,0041	0,0014

* - потеря массы при прокаливании.

Для определения теплот и изотерм адсорбции в качестве носителей использовали следующие модельные сорбенты:

- в качестве гидрофильного сорбента - кремнезем марки «Силохром С-80» (удельная поверхность - 80 м²/г);

в качестве гидрофобного сорбента - модифицированный диатомитовый носитель Хроматон (CHROMATON NAW-DMCS) с нанесенной фазой 15 % APIEZON L (удельная поверхность 3 – 4 м²/г) [111].

В качестве природных носителей использовали образцы дезинтегрированного (молотого) керна объекта отложений низов покурской свиты Барсуковского месторождения, подготовленные различными способами:

- керн I типа – нефтесодержащий керн, высушенный при 110 °С;

- керн II типа – нефтесодержащий керн, экстрагированный спиртобензольной смесью и высушенный при 110 °С;

- керн III типа – нефтесодержащий керн, экстрагированный спиртотолуольной смесью и дополнительно прокаленный при 425 °C.

При создании насыпных моделей пласта использовали кварцевый песок или смесь кварцевого песка и молотого керна при соотношении 1:1.

2.2.3.1 Подготовка образцов песка и керна

Для газохроматографических исследований по определению теплот и изотерм адсорбции образцы дезинтегрированного керна готовили различными способами [112]:

Керн I типа (нефтесодержащий) - образец, содержащий остаточные количества тяжелых компонентов пластовой нефти без дополнительной очистки растворителями, который для удаления легких компонентов нефти сушили в течение 2 часов при температуре 110 °C. Затем керновый материал размалывали, отбирали фракцию 0,063 – 0,200 мм и хранили в эксикаторе над слоем прокаленного хлористого кальция.

Керн II типа (экстрагированный) - частично измельченый образец, содержащий остаточные количества пластовой нефти, для очитки от нефтепродуктов экстрагировали в аппарате Сокслета спирто-толуольной смесью (1:1) на протяжении 8-10 часов, затем в течение 2 часов сушили при T = 110 °C. Далее керн размалывали, отбирали фракцию 0,063 – 0,200 мм и хранили в эксикаторе над слоем прокаленного хлористого кальция.

Керн III типа (экстрагированный, прокаленный) - частично измельченый образец, содержащий остаточные количества пластовой нефти, для очитки от нефтепродуктов экстрагировали в аппарате Сокслета спирто-толуольной смесью (1:1) на протяжении 8-10 часов, затем в течение 2 часов сушили при T=110 °C. Далее керн размалывали, отбирали фракцию 0,063 – 0,200 мм, подвергали прокаливанию в течение 4 часов при 425 °C и хранили в эксикаторе над слоем прокаленного хлористого кальция.

При проведении фильтрационных экспериментов определения для коэффициентов нефтевытеснения из модели пласта использовали смесь дезинтегрированного экстрагированного керна (II тип) с кварцевым песком (1:1) фракции 0,100 - 0,160 мм. Для удаления загрязнений (соединений железа) кварцевый песок предварительно обрабатывали 3 %-ным раствором соляной кислоты HCl, промывали до нейтральной реакции дистиллированной водой, затем сушили в течение 2 часов при температуре 110 °С и отбирали фракцию с размером зерен песка 0,100 - 0,160 мм.

2.2.3.2 Способы подготовки носителей с различными свойствами

поверхности для газохроматографических исследований

Кремнезем марки «Силохром С - 80» предварительно очищали от примесей 3 %-ным раствором соляной кислоты HCl для газохроматографических исследований по определению теплот и изотерм адсорбции [46], промывали дистиллированной водой и сушили при T = 110 °C. Затем отбирали фракцию 0,200 – 0,315 мм, которую использовали в качестве гидрофильного носителя для проведения газохроматографических экспериментов.

В качестве гидрофобного носителя для проведения газохроматографических экспериментов использовали носитель «Апиезон L на Хроматоне N» (фракция 0,125–0,160 мм), который предварительно сушили при T = 110 °C.

2.2.4 Методики подготовки хроматографические колонок

Для изучения адсорбционных характеристик носителей, определения теплоты и изотерм адсорбции МАлкЭЭГ, додекана и воды были использованы стальные хроматографические колонки с внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м, заполненные гидрофильным и гидрофобным носителями, а также образцами керна различных типов.

Подготовку хроматографических колонок проводили по стандартной методике [112] путем промывки бензолом и ацетоном с последующей сушкой. Затем проводили заполнение колонки послойным уплотнением порций носителя при помощи водоструйного насоса и определяли массу исследуемого адсорбента в колонке.

Были приготовлены следующие хроматографические колонки: колонка №1 (носитель - «керн I типа»), колонка №2 (носитель - «керн II типа»), колонка №2 (носитель - «керн III типа»), колонка №4 (гидрофильный носитель - «Силохром С - 80») и колонка №5 (гидрофобный носитель «Апиезон L на Хроматоне N»).

2.2.5 Методика подготовки моделей нефтяного коллектора

Фильтрационные эксперименты по нефтевытеснению проводили с использованием насыпной модели, заполненной смесью (1:1) кварцевого песка и дезинтегрированного керна (фракция 0,100 - 0,160 мм). В качестве насыпной модели использовали термостатируемую стеклянную колонку длиной 0,2 м и внутренним диаметром 0,01 м.

Для создания модели пласта предварительно брали навеску смеси песка и керна массой 25,0 г. Колонку заполняли до верхней границы внутреннего цилиндра указанной смесью с постепенным уплотнением слоев, взвешивали остаток навески и рассчитывали массу наполнителя в колонке.

Далее колонку вакуумировали в течение 30-40 минут и насыщали водой. Остаточную водонасыщенность модели создавали путем вытеснения нефти (керосина) с фиксированием объема выделившейся воды. Нефть прокачивали в количестве трех поровых объемов до прекращения выделения воды.

2.3 Методы анализа исследуемых систем и экспериментальных данных

2.3.1 Газохроматографический метод исследования распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля в системе «углеводород/вода»

Для определения коэффициента распределения (*Кр*) МАлкЭЭГ между водой и углеводородом использовали специальный метод [113].

На рисунке 2.1 представлена ячейка для изучения характера распределения реагента между двумя несмешивающимися фазами, обладающего ограниченной растворимостью в одной из них или обеих.



Рисунок 2.1 - Прибор для исследования распределения МАлкЭЭГ между углеводородом и водой: 1-углеводородная фаза, 2–распределяемый агент, 3-водная фаза, 4–магнитный мешальник, 5-отвод для отбора пробы из нижней фазы, 6–эластичная мембрана, 7-терморубашка.

Прибор для исследования распределения МАлкЭЭГ между водой и углеводородом представляет собой ячейку с погруженным в нее магнитным мешальником, снабженную терморубашкой и соединенную с термостатом. В ячейку дозатором вносили точные объемы (1:1) углеводорода (гексан, гептан или додекан), дистиллированной воды и расчетное количество МАлкЭЭГ. Общий объем смеси составлял 10 мл.

При заданной температуре опыта проводили термостатирование (10 минут) и перемешивание системы в течение 10 минут при помощи магнитной мешалки (V= 240 об/мин). При той же температуре без перемешивания смесь оставляли для

расслаивания на 30 минут. Отбор проб для анализа производили микрошприцем из объема углеводородной и водной фазы.

Для эффективного газохроматографического разделения МАлкЭЭГ и используемых углеводородов предварительно были подобраны оптимальные условия. Для определения содержания МАлкЭЭГ в обеих фазах использовали хроматограф «Кристалл – 2000 М» (детектор ПИД) с капиллярной колонкой (привитая фаза FFAP - полиэтиленгликоль, терминированный 2,4-нитрофталевой кислотой) длиной 50 м. Объемная скорость газа-носителя (аргон) 60 см³/мин. Температура колонки 120 °С, режим изотермический.

Ввиду того, что площади хроматографических пиков пропорциональны концентрациям анализируемых веществ, коэффициент распределения Kp рассчитывали как отношение площадей хроматографических пиков МАлкЭЭГ в углеводородной (S_{opr}) и водной (S_{sod}) фазах [114]: $Kp = S_{opr}/S_{sod}$.

2.3.2 Метод построения фазовых диаграмм

Для построения трехфазных диаграмм состояния системы «углеводород/МАлкЭЭГ/вода» использовали метод Розебума [43]. Для удобства изображения состава трехкомпонентной системы по методу Розебума ее представляют в виде равностороннего треугольника, каждую сторону которого делят на 10 равных частей и через точки деления проводят прямые, параллельные сторонам треугольника. Длина каждой части соответствует 10%. Для определения состава трехкомпонентной системы, изображенной на диаграмме фигуративной точкой *M* (рисунок 2.2) в соответствии с методом из точки *M* проводят прямые, параллельные сторонам треугольника.

На приведенной диаграмме отрезком MP характеризуется содержание компонента A (%), отрезком MO - компонента B, отрезком MN – компонента C. При равенстве сторон MN = AO, MO = OQ, MP = QC сторону AC принимают за 100% и получают состав системы, изображенной фигуративной точкой M: отрезки QC, OQ, AO характеризуют содержание (%) компонента A, B и C, соответственно [36].



Рисунок 2.2 - Обозначение состава трехкомпонентной системы по методу Розебума.

Для удобства построения данного вида диаграмм использовали специальную программу edstate 3D, которая основана на графическом методе построения диаграмм Гиббса и Розебума.

2.3.3 Методика определения теплоты адсорбции моноалкиловых эфиров этиленгликоля C₁-C₅, воды и додекана по хроматографическим данным

Метод проявительных хроматограмм (далее по тексту – хроматограмма) используют для определения теплоты адсорбции веществ по газохроматографическим данным [8].

На рисунке 2.3 представлен вид проявительной хроматограммы и фиксируемые параметры, используемые для расчетов адсорбционных характеристик системы газ (адсорбат) - адсорбент.

В ходе экспериментов определяли время удерживания τ_R и рассчитывали удерживаемый объем V_R по формуле:

$$V_{R} = \tau_{R}\omega$$

где ω - объемная скорость газа - носителя, см³/мин.



Рисунок 2.3 - Проявительная хроматограмма: V_R-удерживаемый объем, Омомент выхода несорбирующегося газа, V-объем газа-носителя, С-концентрация вещества, H-максимальная концентрации десорбируемого вещества.

Отношение удерживаемого объема к единице массы адсорбента *m* рассчитывали по формуле:

$$V_g = \frac{V_R}{m}$$

где V_g - удельный удерживаемый объем.

Поправки на температуру, сжимаемость газа и перепад давления вводили в измеренные значения V_R и V_g . С этой целью объемную скорость газа-носителя ω приводят к стандартной температуре и среднему давлению в колонке. Удельный удерживаемый объем в области линейной изотермы адсорбции (область Генри) связан следующим соотношением с константой Генри K_{ap} :

$$V_{g} = K_{a,p}RT = \frac{a}{p}RT,$$

где а - адсорбция, моль/г.

Вычисление теплоты адсорбции $\overline{Q_a}$ проводили с использованием логарифмического вида этой формулы:

$$\lg V_{g} = \frac{Q_{a}}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} + B,$$

где В - константа интегрирования.

Удерживаемый объем газа измеряли при нескольких температурах и строили график зависимости $lg V_g$ от 1/T. Теплоту адсорбции $\overline{Q_a}$ вычисляли по тангенсу угла наклона к оси 1/T.

Определение теплоты адсорбции хроматографическим методом

Параметры адсорбции воды, додекана и моноалкиловых эфиров этиленгликоля C₁-C₅ определяли с помощью газового хроматографа «ЛХМ-80» на различных сорбентах в интервале температур 50 - 200 °C ($\Delta T = 25$ °C). Детектор – катарометр, температура испарителя 250 °C, детектора 250 °C, скорость газаносителя (гелий) 30 см³/мин.

Исследования проводили на следующих сорбентах: Силохром С-80, Апиезон L на Хроматоне N и образцы керна I, II и III типов. Предварительно адсорбционную колонку с исследуемым сорбентом массой m, продували током газа-носителя и тренировали колонку в течение 4 часов при температуре 220 °C и скорости газа-носителя 30 см³/мин.

Удерживаемый объем мертвого пространства колонки V_{M} отмечали для всех исследованных температур опыта путем введения в колонку микрошприцем 10 мкл воздуха. Для исследуемых моноалкиловых эфиров этиленгликоля, воды и додекана определяли удерживаемый объем V_{R} вещества. Затем рассчитывали исправленный удельный удерживаемый объем V_{g} для всех температур выбранного диапазона:

$$V_g = \frac{V_R - V_{_M}}{m}$$

Теплоту адсорбции Q_a исследуемого вещества на данном адсорбенте рассчитывали с учетом тангенса угла наклона α прямой к оси 1/T линейной зависимости $lg V_g = f(1/T)$ [115]:

$$Q_a = 2,3 * R * tg \alpha, [\kappa Дж/моль].$$

2.3.4 Обработка данных хроматографических измерений и построение изотерм адсорбции моноалкиловых эфиров этиленгликоля

Зависимость адсорбции *a* от равновесной концентрации *c* иллюстрирует изотерма адсорбции. Форма хроматографического пика определяет вид изотермы адсорбции [53], что подтверждается основным уравнением газовой хроматографии:

$$\omega = \alpha / (\delta a / \delta c),$$
где ω – линейная скорость перемещения зоны компонента по длине колонки.

Для построения изотермы определяют адсорбцию *а* при разных концентрациях *с*. Методика построения изотерм адсорбции основана на методе проявительных хроматограмм Глюкауфа [42, 79] и включает следующие основные положения и расчеты.

Концентрация вещества *с* в конкретной точке хроматографической кривой пропорциональна отклонению пера регистратора:

$$K = c \cdot h$$
,

где *К* - постоянная прибора, ммоль/мл*см; *h* - отклонение пера самописца, см.

Количество выходящего из колонки анализируемого вещества рассчитывают по площади пика:

$$K = \frac{qu}{\omega S}$$

где *и* - скорость движения ленты самописца см/мин, *ω* - объемная скорость газаносителя (гелия), мл/мин, *S* - площадь кривой проявления, см².

Далее весовым методом рассчитывают площадь хроматографического пика по формуле:

$$S = M_n / m_o$$

где M_n - масса вырезанного пика, г; m_o – масса 1 см² диаграммной ленты, г.

Адсорбцию для каждой равновесной концентрации рассчитывают по уравнению для вычисления изотерм адсорбции, веведенному из уравнения материального баланса хроматографического процесса.

На рисунке 2.4 представлена зависимость площади хроматографического пика ($V_0V_2c_ic_i'$) от количества введенного в колонку вещества q.



Рисунок 2.4 - Зависимость площади хроматографического пика S от количества введенного в колонку вещества q.

Расчет адсорбции а_і проводят по формуле:

$$a_i = \frac{a_s \cdot K}{V_a \cdot u} \cdot S,$$

где a_i - адсорбция (моль/см³), c_i - равновесная концентрация (моль/см³), *S* - площадь пика (см²), заштрихованная на рис. 2.5.



Рисунок 2.5 - Графическое изображение расчета адсорбции.

Как показано на рисунке 2.4, для построения изотермы адсорбции площадь $V_0V_2c_ic_i'$ интегрируют в пределах высоты пика, расчет изотермы адсорбции производят по формулам [59], на основании графика (рисунок 2.5):

$$a_{i} = \frac{\alpha_{s}K}{uV_{a}}S_{i}, \qquad S_{i} = Oh_{i}c_{i}l_{2} - Oh_{i}c_{0}^{i}l_{0}; \qquad c_{i} = Kh_{i};$$

$$a_{\max} = \frac{\alpha_{s}K}{uV_{a}}S_{\max}, \qquad S_{\max} = Oh_{\max}c_{\max}l_{2} - Oh_{\max}c_{0}^{\max}l_{0}; \qquad c_{\max} = Kh_{\max}$$

Метод построения изотерм адсорбции додекана, воды и моноалкиловых эфиров этиленгликоля по данным газохроматографического анализа

Для построения изотерм адсорбции МАлкЭЭГ использовали метод проявительных хроматограмм (раздел 2.3.4). По результатам интегрирования рассчитывали адсорбцию на единицу массы адсорбента и значения удельной адсорбции *a_i*.

Исследование адсорбции воды, додекана и моноалкиловых эфиров этиленгликоля (монометилового, моноэтилового, монопропилового, монобутилового и моноамилового) проводили на газовом хроматографе «ЛХМ-80» с использованием различных сорбентов в интервале температур 50 – 200 °C ($\Delta T = 25$ °C). Детектор – катарометр, объемная скорость газа-носителя (гелий) 30 см³/мин, температура испарителя 250 °C, температура детектора 250 °C. Исследования проводили на следующих носителях: Силохром C-80, Апиезон L на Хроматоне N и образцы дезинтегрированного керна I, II, III типа.

В колонку вводили пробу исследуемого вещества, на ленте регистратора получали проявительную хроматограмму, которую обрабатывали по представленной выше методике.

2.3.5 Методика измерения поверхностного натяжения в системе

«углеводород/вода»

Измерение поверхностного натяжения (*σ*, мН/м) в системе «углеводород/вода» в присутствии МАлкЭЭГ проводили сталагмометрическим методом [117]. Схема установки приведена на рисунке 2.6.

Для определения межфазного натяжения в системе «додекан/вода» предварительно готовили растворы МАлкЭЭГ. Расчетное количество эфира вводили в ту или иную фазу, в зависимости от преимущественной растворимости эфира. Измерительную ячейку заполняли жидкостью с высокой плотностью (водная фаза), а шприц - жидкостью с меньшей плотностью (углеводородная фаза).



Рисунок 2.6 - Схема сталагмометра: 1-микрометр, 2-пружина, 3поршень, 4-стеклянный шприц, 5-слой углеводорода, 6-капля, 7–измерительная ячейка, 8-водная фаза, 9-капилляр, 10-переводник, 11-штатив, 12-винт, 13-втулка, 14-скоба.

Выдавливание из капилляра капли одной жидкости в другую проводили при помощи микровинта, отрыв капли происходит при достижении ею критического объема, который фиксируют и рассчитывают межфазное натяжение. Время выхода капли из капилляра должно составлять не менее 60с. Межфазное натяжение в системе «углеводород/вода» рассчитывали по следующей формуле:

$$\sigma = K_{cm} \cdot V_{\kappa} \cdot (\rho_{\theta} - \rho_{y\theta}),$$

где σ -коэффициент поверхностного натяжения, мН/м;

*К*_{ст} - постоянная капилляра;

*V*_к - объем всплывшей капли, дел;

 ρ_{6} - плотность водной фазы, г/см³;

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

По рассчитанным значениям σ для различных концентраций реагента строили изотерму межфазного натяжения, которая характеризует поверхностную активность реагента, в координатах $\sigma = f(C)$. Чем ниже значение σ , тем выше поверхностная активность исследуемого реагента [116].

2.3.6 Методы исследования фильтрационно-емкостных свойств и параметров фильтрации насыпных моделей нефтяного пласта

Насыпную модель пласта готовили в соответствии с п.2.2.5. Перед проведением испытаний определяли некоторые петрофизческие параметры модели нефтяного пласта (пористость и газопроницаемость) [117]. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации. Затем модель пласта насыщали водой.

2.3.6.1 Определение открытой пористости модели нефтяного пласта

Перед определением открытой пористости модели пласта рассчитывали V_{nop} - объем порового пространства, заключенного между частицами породы. Первоначально рассчитывали V_{qun} - внутренний объем колонки (цилиндра) и V_{κ} - объем керна (или смеси песка и керна) в колонке:

$$V_{\mu\mu\pi} = \left(\frac{\pi d^2}{4}\right) \cdot h$$

где h - длина колонки, см; d - диаметр внутреннего цилиндра колонки, см;

$$V_{\kappa} = \frac{m_{\kappa}}{\rho_{\kappa}}$$

где m_{κ} – навеска образца, г; ρ_{κ} – насыпная плотность образца, г/мл. Поровый объем модели рассчитывают по формуле:

$$V_{nop} = V_{\mu u \pi} - V_{\kappa}.$$

Затем рассчитывают открытую пористость модели K_{nop} (измеряется в долях или процентах), как отношение объема пор V_{nop} к объему цилиндра $V_{\mu\mu\eta}$ по формуле:

$$K_{nop} = \frac{V_{nop}}{V_{uun}} \cdot 100, \ \%.$$

2.3.6.2 Методика измерения газопроницаемости насыпных моделей пласта

Для определения газопроницаемости насыпных моделей использовали специальную установку (тип ГК-05), которая входит в комплект аппаратуры для исследования проницаемости керна по газу [118].

Газопроницаемость определяли путем измерения перепада давления и расхода газа (воздух) через поперечное сечение насыпной модели пласта. Установка состоит из насыпной модели пласта, фильтр-редуктора, очистителя, манометра образцового со шкалой до 2,5*10⁵ Па и газометра, который фиксирует объем газа по истечению определенного 500 мл воды при заданном давлении.

Перепад давления в системе устанавливают при помощи редуктора, который контролируют образцовым манометром. Расход газа проходящего через модель пласта определяют по газометру при 3-х перепадах давления (в пределах 1 – 100*10³ Па), время истечения жидкости фиксируют секундомером. Рассчет газопроницаемости производят по следующей формуле:

$$K_{np} = \frac{a_o \cdot l}{d^2 \cdot t} \cdot \mu_0$$

где: K_{np} – проницаемость по газу, мкм²;

*a*_o – коэффициент, зависящий от значения перепада давления;

l – длина насыпной модели, м;

d – диаметр насыпной модели, м;

t – время вытекания жидкости, с;

*µ*_o – температурный коэффициент, учитывающий вязкость воздуха.

Проницаемость исследуемого образца по газу рассчитывают как среднее значение 3-х замеров при разном перепаде давления, значения a_o и μ_o определяют для заданной температуры проведения опыта по соответствующим таблицам из технического описания установки ГК-05 [119].

2.3.6.3 Методика измерения проницаемости насыпных моделей по жидкости

Фильтрационные эксперименты по вытеснению нефти (керосина) химреагентами из насыпных моделей пласта проводили по специальной методике 120], коэффициента [117, предназначена определении которая для нефтевытеснения водой и химреагентами с моделированием различной проницаемости интервалов пласта. Фильтрационные параметры насыпных моделей определяли путем измерения расхода жидкости (нефть, вода) и перепада давления. Условия проведения испытаний были приближены к реальным за счет применения образцов породы конкретного месторождения, пластовых или модельных жидкостей и температуры опыта, равной пластовой.

На рисунке 2.7 представлены схемы установок для исследования параметров фильтрации жидкостей в пористой среде через однородные (а) и неоднородные (б) по проницаемости модели нефтяного пласта.



Рисунок 2.7 - Установка для исследования проницаемости однородных (а) и неоднородных (б) моделей продуктивного пласта по жидкости: 1-термостат, 2-мерный сосуд, 3–колонка с образцом, 4–образцовый манометр, 5–перистальтический насос, 6–емкость с рабочей жидкостью.

Из термостата (1) при непрерывной циркуляции в терморубашку (3) подается вода с заданной температурой (равной пластовой). Из емкости (6) при помощи перистальтического насоса (5) рабочая жидкость закачивается в модель пласта со скоростью 1 см^3 /мин. При помощи образцового манометра (4) фиксируется перепад давления в системе. На выходе из колонки производится отбор проб в мерные цилиндры (2) через одинаковые промежутки времени [19].

2.3.7 Моделирование процесса вытеснения нефти с использованием химреагентов

Перед проведением испытаний создавали водонасыщенность модели путем насыщения водой под вакуумом. Предварительно минерализованную воду, насыпную модель пласта с керном и соединительные шланги вакуумировали при

разряжении 0,1 атм в течение 40 минут, затем в течение 20 минут модель пласта насыщали водой под вакуумом.

Далее при помощи перистальтического насоса модель пласта насыщали нефтью (керосином) до прекращения вытеснения воды, прокачивали 3-4 поровых объема. Используя мерные цилиндры, на выходе из модели фиксировали объем воды, вытесненной из колонки, который равен объему нефти (керосина), содержащейся в модели ($V_n^{\,\mu a q}$), и принимается за 100 % для дальнейших расчетов. Вытеснение нефти (керосина) из модели пласта производили при постоянной объемной скорости закачки воды, которая выбирается согласно принятой схеме разработки соответствующего объекта. В течение эксперимента фиксировали динамику изменения параметров в системе: давление, объем и состав прокачанной жидкости, расход и температуру.

Как правило, безводное вытеснение нефти длится при прокачке воды через модель пласта в объеме 0,5-0,8 V_{nop} модели. За этот период вытесняется до 60-70 % подвижной нефти (керосина), предельное вытеснение (90-99%) может быть достигнуто после фильтрации в среднем 1,2-1,5 поровых объемов воды [121]. Воду закачивали до полного обводнения жидкости на выходе из модели, стабилизации параметров фильтрации (скорости и перепада давления в системе), после этого модель характеризуется «остаточной нефтенасыщенностью». По объему вытеснению нефти (керосина) рассчитывали «оценочный коэффициент нефтевытеснения» водой K_{sum}^{a} (в долях или процентах) по формуле:

$$K_{gbim}^{g} *= \frac{V_{\mu}}{V_{\mu}^{hau}} \cdot 100, \%$$

На следующем этапе исследований определяли прирост «оценочного коэффициента нефтевытеснения» за счет использования химреагента. Концентрацию или объем реагента устанавливали в серии предварительных экспериментов. В данной работе оценку эффективности применения МАлкЭЭГ проводили путем закачки фиксированного объема (оторочки) эфира в модель с остаточной «нефтенасыщенностью» с последующей закачкой воды, фиксируя объем дополнительно вытесненной нефти (керосина) и параметры фильтрации.

Объем дополнительно вытесненной в ходе экспериментов нефти (керосина) ΔV_{μ} суммировали, вычитали объем растворителя с учетом его распределения в системе «нефть/вода» и рассчитывали прирост «оценочного коэффициента нефтевытеснения» $\Delta K_{выm}$ * за счет использовании данного химреагента.

$$\Delta K_{\rm sum} *= \frac{\Delta V_{\rm H}}{V_{\rm H}^{\rm Hard}} \cdot 100, \%$$

Суммарный «оценочный коэффициент нефтевытеснения» показывает предельную величину коэффициента извлечения нефти из модели пласта за счет вытеснения водой и химреагентом:

$$K_{\scriptscriptstyle Bbim}^{\ast} = K_{\scriptscriptstyle Bbim}^{\scriptscriptstyle B} * + \varDelta K_{\scriptscriptstyle Bbim}^{\scriptscriptstyle B} *, \%.$$

2.4 Обработка данных лабораторных экспериментов

Выполнение опытов проводилось 3-4 раза, параллельных определений - 3, при определении межфазного натяжения - не менее 5.

Погрешность приборов, оборудования и экспериментальных данных составила 3-5 %.

С помощью специального программного обеспечения персонального компьютера проводили математическую обработку результатов, строили корреляционные зависимости и рассчитывали коэффициенты детерминации.

Глава З ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С₁–С₅ В СИСТЕМЕ «УГЛЕВОДОРОД/ВОДА»

Для достижения высокой нефтеотдачи разработке пластов при реагенты, месторождений нефти используют различные обладающие поверхностно-активными свойствами. Основное назначение реагентов такого типа при закачке в пласт заключается в увеличении коэффициента вытеснения нефти, увеличении подвижности остаточной нефти и улучшении смачивания поверхности породы водой. Наиболее эффективно использование для вытеснения нефти поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих предельно высокой поверхностной активностью ($\sigma_{в/м} \sim 10^{-3}$ мH/м) [121]. Однако применение таких ПАВ имеет ряд существенных ограничений. Это связано прежде всего с тем, что высокая поверхностная активность конкретного реагента увеличивает его адсорбцию на поверхности породы, что приводит к его потерям и, как следствие, к снижению активности закачиваемого состава в целом. Другим фактором, сдерживающим массированное примение ПАВ, является их деструкция в пластовых условиях под действием температуры, что также сопровождается ухудшением поверхностно-активных свойств. Таким образом, эффективное вытеснение нефти может быть обеспечено при использовании реагентов, сочетающих высокую поверхностную активность, низкую адсорбцию на поверхности пород и высокую термостабильность в пластовых условиях.

Решение перечисленных выше проблем возможно при использовании обладающих дифильными свойствами. B органических растворителей, технической литературе качестве таких растворителей, В как правило, рассматриваются спирты. Однако, учитывая тот факт, что большинство спиртов преимущественно растворимы в той или иной фазе – воде или углеводороде (нефти) – при их рассмотрении трудно выбрать область максимально эффективного использования реагента. В качестве нефтевытесняющих растворителей более предпочтительно использовать так называемые универсальные растворители (в технической литературе принято название «взаимные растворители»), к которым относятся, в частности, моноалкиловые эфиры этиленгликоля [7].

Для оценки эффективности применения того или иного растворителя в качестве нефтевытесняющего агента и понимания ососбенностей его воздействия на нефть, помещенную в пористую среду, следует рассмотреть характер его распределения в системе «углеводород/вода» [108]. Мерой такого распределения является коэффициент распределения.

Коэффициент распределения растворителя между водной и органической фазами может влиять на его нефтевытесняющие свойства. Основанием для такого тот экспериментальный заключения является факт, что максимальный коэффициент извлечения углеводорода (нефти) из пористых сред может быть обеспечен не только при использовании в качестве нефтевытесняющего агента легких углеводородов, но и других растворителей как полностью совместимых с нефтью, так и ограниченно в ней растворимых, например, спиртов. Поэтому установление связи между коэффициентом распределения и коэффициентом нефтевытеснения может позволить более обоснованно выбирать реагенты обладающие (растворители), высокой технологической И экономической эффективностью [10].

Для понимания механизма вытеснения нефти в присутствии «взаимных растворителей» несомненный интерес представляет состояние системы «углеводород/моноалкиловый эфир этиленгликоля/вода», ЧТО может быть рассмотрено путем построения тройных диаграмм состояния Это даст возможность оценить области концентраций и температур максимально эффективного использования реагента [122].

В настоящей работе проведены эксперименты по определению коэффициентов распределения МАлкЭЭГ в системе «углеводород/вода», построены тройные диаграммы состояния системы и определены значения межфазного натяжения на границе раздела фаз в присутствии добавок эфиров.

В качестве углеводорода при проведении соответсвующего комплекса исследований был выбран додекан [123]. Выбор додекана обусловлен крайне

83

низкой растворимостью в воде, что позволяет макисально снизить погрешность измерения коэффициента распределения за счет эффективного разделения фаз. В ряде случаев в экспериментах в качестве углеводоров были использованы также гексан и гептан.

3.1 Газохроматографическое определение коэффициента распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля ряда C₁–C₅

в системе «углеводород/вода»

3.1.1 Система «гексан/вода»

Эффективность извлечения нефти существенно зависит от распределения закачиваемого нефтевытесняющего реагента в водной и углеводородной фазах, от величины межфазного натяжения на границе раздела фаз и от некоторых других параметров.

Существенное влияние на нефтевытесняющие свойства моноалкиловых эфиров этиленгликоля может оказывать их коэффициент распределения между водной и органической фазами.

Анализ лабораторного предположить, опыта позволяет что водорастворимый монометиловый эфир этиленгликоля не проявит себя эффективным нефтевытесняющим агентом. Увеличение числа углеводородных атомов в радикале должно повысить эффективность действия эфира при вытеснении нефти, но как изменяется этог параметра при переходе от водорастворимого ММЭЭГ (C₁) к маслорастворимому моноамиловому эфиру этиленгликоля (С₅) информация в научной литературе отсутствует.

Выбор С₁-С₅ обусловлен тем, что данные реагенты достаточно хорошо описаны в научной литературе, обладают растворимостью в воде и углеводороде и в пределах представленного ряда кардинально изменяют свои свойства как «водо-маслорастворимые» растворители.

Для повышения нефтеотдачи пластов, как правило, используют растворы поверхностно-активных веществ с содержанием реагента не более 1% масс. Поэтому в данном исследовании для корректного сравнения свойств моноалкиловых эфиров этиленгликоля была проведена оценка коэффициента

Таблица 1 – Коэффициенты распределения эфиров гликолей в системе «гексан/вода» при 25 °С и 50 °С

Моноалкиловые эфиры этиленгликоля	Кр (OB/BФ)		lgКp (OB/BФ)	
моноалкиловые эфиры этилентликоля	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C
Монометиловый эфир этиленгликоля	0,09	0,10	-1,05	-0,99
Моноэтиловый эфир этиленгликоля	0,10	0,13	-0,98	-0,87
Монопропиловый эфир этиленгликоля	0,14	0,19	-0,85	-0,72
Монобутиловый эфир этиленгликоля	0,26	0,47	-0,59	-0,33
Моноамиловый эфир этиленгликоля	2,70	32,6	0,43	1,51

Для удобства представления данных изменение коэффициента распределения в зависимости от длины углеводородного радикала представляют в виде логарифмической зависимости lg Kp = f(n) (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 - Зависимость логарифма коэффициента распределения МАлкЭЭГ в системе «гексан/вода» от длины углеводородного радикала при концентрации 0,5% масс. при 25°С и 50 °С.

Установлено, что для моноалкиловых эфиров этиленгликоля с длиной углеводородного радикала С₁ - С₄ в системе «гексан/вода» (при содержании эфира 0,5% масс.) логарифм коэффициента распределения имеет отрицательные

значения, поэтому эти эфиры преимущественно растворимы в воде, для моноамилового эфира этиленгликоля lg Kp > 0, поэтому в данном диапазоне температур для него характерна преимущественная растворимость в гексане.

3.1.2 Система «додекан/вода»

Использование гексана, имеющего низкую температуру кипения (T=69 °C), не позволяет корректно провести подготовку трехкомпонентной системы при 75°C вследствие значительного уменьшения объема системы за счет испарения углеводорода. Кроме того, при газохроматографическом анализе смеси «гексан/моноалкиловый эфир этиленгликоля/вода» трудно идентифицировать основные компоненты. Поэтому, в качестве углеводородной фазы для дальнейших исследований был выбран додекан.

В таблице 2 представлены результаты определения коэффициентов распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля ряда C₁-C₅ в системе «додекан/вода» при различных температурах.

Таблица 2 - Коэффициенты распределения эфиров гликолей в системе «додекан/вода» при 25, 50 и 75 °С

Моноалкиловые эфиры	Кр (ОВ/ВФ)			lgКp (OB/BФ)		
этиленгликоля	25 °C	50 °C	75 °C	25 °C	50 °C	75 ℃
ММЭЭГ	0,01	0,04	0,12	-1,90	-1,37	-0,92
МЭЭЭГ	0,03	0,12	0,29	-1,48	-0,92	-0,54
МПЭЭГ	0,09	0,42	1,00	-1,03	-0,38	0,002
МБЭЭГ	0,30	1,78	6,46	-0,52	0,25	0,81
МАЭЭГ	1,91	8,32	41,69	0,28	0,92	1,62

На рисунке 3.2 представлена зависимость логарифма коэффициента распределения МАлкЭЭГ в системе «додекан/вода» от длины углеводородного радикала при различных температурах.



Риунок. 3.2 - Зависимость логарифма коэффициента распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля C₁ -C₅ в системе «додекан/вода» от длины углеводородного радикала (n) при концентрации 0,5 % масс. при 25, 50 и 75 °C.

Установлено, что для моноалкиловых эфиров этиленгликоля с длиной углеводородного радикала C₁-C₃ в системе «додекан/вода» при 25 и 50 °C логарифм коэффициента распределения имеет отрицательные значения, поэтому эти эфиры распределяются преимущественно в водной фазе, но уже при 75 °C эфир этиленгликоля монопропиловый переходит В органическую фазу. Монобутиловый эфир этиленгликоля при низкой температуре находится в водной фазе, при повышении температуры, переходит в органическую. Во всем диапазоне температур моноамиловый эфир этиленгликоля имеет положительные значения логарифма коэффициента распределения, поэтому для него характерна преимущественная растворимость в додекане.

Также было установлено, что коэффициент распределения вещества в водной и органической фазах зависит от концентрации реагента и его свойств. Влияние концентрации эфиров этиленгликоля на коэффициент распределения в системе «углеводород/вода» рассмотрено на примере бутилового эфира этиленгликоля при 25 и 50 °C (рисунок 3.3).

87



Рисунок 3.3 - Зависимость логарифма коэффициента распределения (lgKp) монобутилового эфира этиленгликоля от концентрации в системе «додекан/вода» при температуре 25 и 50 °C.

Полученные результаты показывают, что температура является определяющим фактором, влияющим на растворимость МБЭЭГ в водной углеводородной фазах. При ее увеличении доля растворенного в воде МБЭЭГ снижается. При низкой температуре 25 °C монобутиловый эфир этиленгликоля в широком диапазоне концентраций преимущественно растворим в воде. По мере роста содержания эфира в системе *Кр* монотонно приближается к единице, это связано с увеличением доли эфира в углеводородной фазе.

В результате анализа полученных данных, монобутиловый эфир этиленгликоля можно характеризовать как наиболее универсальный растворитель, т.к. в широком интервале концентраций и температур можно регулировать его растворимость в той или иной фазе.

Таким образом, распределение моноалкиловых эфиров этиленгликоля в системе «углеводород/вода» зависит от природы исследуемого вещества. Монопропиловый и монобутиловый эфиры этиленгликоля при определенных концентрациях и температуре могут находиться в обеих фазах в сопоставимых количествах и занимают промежуточное положение в рассматриваемом ряду МАлкЭЭГ, т.е. их можно характеризовать как «взаимные» растворители. Следует

отметить, что наиболее выраженными свойствами «взаимного» растворителя обладает монобутиловый эфир этиленгликоля.

3.2 Построение фазовых диаграмм моноалкиловых эфиров этиленгликоля C₁-C₅ в системе «углеводород/вода»

Распределение эфиров в системе «углеводород/вода» при низких концентрациях агента не отражает особенностей его распределения и наличия областей гомогенности при различных соотношениях фаз. Наиболее наглядно это может быть представлено с использованием тройных диаграмм состояния системы, которые позволяют определить при определенной температуре область гомогенности и как следствие, обозначить возможные концентрационные пределы эффективного использования реагента.

С использованием результатов газохроматографических исследований построены диаграммы состояния трехкомпонентных систем (фазовые диаграммы) на основе воды и углеводородов (додекан, гептан) в присутствии монометилового, моноэтилового, монопропилового, монобутилового эфиров этиленгликоля при трех различных температурах 25, 50 и 75 °C. Для моноамилового эфира этиленгликоля в качестве углеводородной фазы был выбран гептан, в связи с некорректными данными при использовании додекана.

3.2.1 Фазовые диаграммы для системы «додекан/монометиловый эфир этиленгликоля/вода»

На рисунке 3.4 представлены фазовые диаграммы состояния трехкомпонентной системы «додекан/ММЭЭГ/вода» при трех различных температурах.

Анализ результатов показал, что вода не переходит в органическую фазу даже при значительных концентрациях монометилового эфира этиленгликоля.

Это наблюдается на диаграмм для системы «додекан/ММЭЭГ/вода», поэтому бинодальная кривая, разделяющая гомогенную и гетерогенную области отсутствует, а наблюдаются небольшие изотропные участки. В этих зонах в присутствии эфира додекан частично переходит в водную фазу.



Рисунок 3.4 - Тройные диаграммы системы «додекан/монометиловый эфир этиленгликоля/вода» при различных температурах: а) 25°C, б) 50°C, в) 75°C.

При повышении температуры до 75 °С на диаграмме состояния появляется зона гомогенности, что отображено в виде перегиба бинодальной кривой в критической точке. Середина отрезка, соединяющего точки водной и органической фаз системы с максимальным содержанием эфира (75 % масс.), расположена напротив водного угла треугольной диаграммы, что характеризует ММЭЭГ как водорастворимый во всем исследуемом интервале концентраций и температур.

3.2.2 Фазовые диаграммы для системы «додекан/моноэтиловый эфир этиленгликоля/вода»

На рисунке 3.5 представлены фазовые диаграммы состояния трехкомпонентной системы «додекан/МЭЭЭГ/вода» при трех различных температурах.

На фазовых диаграммах для моноэтилового эфира этиленгликоля при всех исследованных температурах существует как двухфазная, так и однофазная область, которые графически разделены бинодальной кривой в критической точке.

Середина отрезка, соединяющего точки водной и органической фаз системы с максимальным содержанием эфира (75 % масс.), расположена напротив водного угла треугольной диаграммы, что характеризует МЭЭЭГ как водорастворимый во всем исследуемом интервале концентраций и температур.

В области малых концентраций от 0,1 до 5,0 % масс. для МЭЭЭГ области. Это наблюдаются изотропные можно объяснить частичным растворением эфира и додекана в воде в данной области концентраций. С ростом температуры область гомогенности системы «моноэтиловый эфир для этиленгликоля/вода» практически не изменяется.

Середина отрезка, соединяющего точки водной и органической фаз системы с максимальным содержанием эфира (75 % масс.), расположена напротив водного угла треугольной диаграммы, что характеризует МЭЭЭГ как водорастворимый во всем исследуемом интервале концентраций и температур.



Рисунок 3.5 - Тройные диаграммы системы «додекан/моноэтиловый эфир этиленгликоля/вода» при различных температурах: a) 25°C, б) 50°C, в) 75°C.

3.2.3 Фазовые диаграммы для системы «додекан/монопропиловый эфир этиленгликоля/вода»

На рисунке 3.6 представлены фазовые диаграммы состояния трехкомпонентной системы «додекан/МПЭЭГ/вода» при трех различных температурах.

В области малых концентраций для МПЭЭГ наблюдаются изотропные области, появление которых может объясняться растворением эфира и частичным растворением додекана в воде в данной области концентрация. С ростом температуры область гомогенности для системы «монопропиловый эфир этиленгликоля/вода» практически не изменяется.

Установлено, что с ростом температуры расстояние от вершины бинодальной кривой до вершины треугольника, соответствующей МПЭЭГ, постепенно сокращается, что указывает на увеличение взаимной растворимости воды и додекана в его присутствии.



Рисунок 3.6 - Тройные диаграммы системы «додекан/монопропиловый эфир этиленгликоля/вода» при различных температурах: a) 25 °C, б) 50 °C, в) 70 °C.

3.2.4 Фазовые диаграммы для системы «додекан/монобутиловый эфир этиленгликоля/вода»

На рисунке 3.7 представлены фазовые диаграммы состояния трехкомпонентной системы «додекан/МБЭЭГ/вода» при трех различных температурах.

Вид диаграмм указывает на то, что для данных систем существует как двухфазная, так и однофазная область при всех исследованных температурах. С ростом температуры размеры однофазной области практически не изменяются.

Однако при переходе от 25 к 75 °С изменяется форма бинодальной кривой и ширина обоих клиньев, определяющих область гомогенности. Кроме того, на диаграмме, соответствующей 50 °С, изменяется наклон соединительных линий. Вид диаграммы состояния системы при 25 °С носит промежуточный характер.

Наличие критической точки наблюдается при концентрациях МБЭЭГ 60,0; 70,0 и 72,5; % масс. для температур 25; 50 и 75 °C, соответственно. Этот факт может быть объяснен увеличением растворимости МБЭЭГ в додекане при повышении температуры, что способствует более активному переносу воды в органическую фазу, концентрация которой в смеси тем выше, чем ниже концентрация эфира.

Для монобутилового эфира этиленгликоля (рисунок 3.7) установлено, что в области концентраций от 0,1 до 25 % наблюдается частичный переход додекана в водную фазу, при этом воды в органической фазе не было обнаружено.

Этот факт может быть объяснен увеличением растворимости МБЭЭГ в додекане при повышении температуры, что способствует более активному переносу воды в органическую фазу, концентрация которой в смеси тем выше, чем ниже концентрация монобутилового эфира этиленгликоля.



Рисунок 3.7 - Тройные диаграммы системы «додекан/монобутиловый эфир этиленгликоля/вода» при различных температурах: a) 25 °C, б) 50 °C, в) 70 °C.

Следует отметить различное направление коннод гетерогенной области: при 25 °C направление коннод изменяется с ростом концентрации, при низкой концентрации они выходят из водного угла, при высокой - из углеводородного, при 50 и 75 °C – конноды направлены из водного угла. При содержании МБЭЭГ ниже 50 % масс. конноды направлены из водного угла, при более высоких концентрациях - направление меняется на противоположное (из углеводородного угла к вершине бинодальной кривой).

Такой результат может быть обусловлен переходом свойств монобутилового эфира этиленгликоля от преимущественной растворимости в воде к растворимости в углеводороде при данной температуре, что позволяет его относить к так называемым «взаимным растворителям».

При приближении системы к состоянию гомогенности (при стремлении системы к критической точке) сокращается длина соединительной линии между точками, соответствующими водной и органической фазам одной системы (в данном случае при концентрации эфира к 75 % масс. для всех исследованных температур), что указывает на приближение системы к критическому состоянию. Положение середины этого отрезка на диаграмме также изменяется: с ростом температуры она сдвигается в сторону вершины параллельно основанию треугольника, что говорит об увеличении взаимной растворимости воды и додекана присутствии МБЭЭГ при увеличении температуры.

При увеличении температуры от 25 до 75 °С изменяется форма бинодальной кривой и ширина обоих клиньев области гомогенности: со стороны водного угла уменьшается, а со стороны углеводородного – увеличивается, что согласуется с литературными данными о растворимости МБЭЭГ в воде и органических растворителях (с повышением температуры растворимость в воде уменьшается, а в органических растворителях – увеличивается).

Из диаграмм для 75 °C видно, что при переходе от ММЭЭГ к МБЭЭГ увеличивается расстояние от точки перегиба бинодальной кривой до вершины треугольника, соответствующей третьему компоненту (моноалкиловому эфиру этиленгликоля), то есть увеличивается площадь гомогенной области. Из этого

97

следует, что введение в систему «додекан/вода» представителя исследуемого ряда с наименьшей длиной углеводородного радикала (ММЭЭГ) практически не влияет на взаимную растворимость компонентов. Это позволяет охарактеризовать ММЭЭГ как водорастворимый, моноэтиловый эфир и монопропиловый эфиры этиленгликоля определяются как преимущественно водорастворимые, но уже способные образовывать гомогенные смеси с водой и додеканом в области высоких концентраций при выбранных температурах. Среди исследованных в данной работе представителей ряда МАлкЭЭГ максимальные площади областей гомогенности установлены для монобутилового эфира этиленгликоля, что в степени наибольшей характеризует его универсальный (взаимный) как растворитель.

Как видно из диаграмм, с ростом температуры изменяется не только наклон коннод, но и форма бинодальной кривой. В области концентраций МБЭЭГ от 0,1 до 25,0 % масс. происходит частичный переход додекана в водную фазу, что подтверждает увеличение ширины клина гомогенной области со стороны водного угла с ростом температуры. При этом вода в органической фазе отсутствует, что показано расположением точек органической фазы на ребре диаграммы, соответствующей смеси «МБЭЭГ/додекан» в данной концентрационном интервале. Этот факт может быть обусловлен увеличением растворимости додекана в воде и снижением растворимости воды в додекане в присутствии МБЭЭГ при повышении температуры.

При увеличении температуры образование гомогенных систем становится возможным только при более высоких концентрациях МБЭЭГ в смеси. На фазовой диаграмме на это указывает то, что граница гетерогенной области постепенно поднимается вверх по ребру треугольника «МБЭЭГ/додекан», уменьшая при этом площадь соответствующего клина гомогенной области.

Дополнительно была построена фазовая диаграмма для системы «гексан/МБЭЭГ/вода» при температуре 25 °С (рисунок 3.8). Исследования при более высоких температурах не проводили ввиду низкой температуры кипения гексана, что делает невозможным получение достоверных данных о концентрации

98

компонентов исследуемой смеси при повышенных температурах. Кроме того, сложно подобрать режим для разделения данной системы, так как идентификация хроматографических пиков воды и гексана затруднена по причине их наложения.



Рисунок 3.8 - Диаграмма состояния трехкомпонентной системы «гексан/монобутиловый эфир этиленгликоля/вода» при 25 °С.

Система «гексан/вода» при 25 °С в присутствии монобутилового эфира этиленгликоля характеризуется более высокой взаимной растворимостью, чем система «додекан/вода». Диаграмма для системы «гексан/МБЭЭГ/вода» имеет практически симметричную область расслаивания, что обусловлено более равномерным распределением МБЭЭГ в гексане и воде. Критическая точка также расположена ближе к водному углу, что свидетельствует о преимущественной растворимости эфира в гексане. Гомогенное состояние системы достигается при содержании эфира ~70 % масс. Получение гомогенной системы на основе воды, МБЭЭГ и гексана возможно при более низкой температуре и концентрации монобутилового эфира этиленгликоля, чем в случае системы «додекан/вода». Этот факт следует учитывать при дальнейших исследованиях подобных трехкомпонентных систем.

Можно предположить, что при использовании более полярных углеводородов гомогенная область будет значительно больше, чем установленная для ММЭЭГ и МЭЭЭГ, поэтому влияние МБЭЭГ на свойства углеводорода или смеси углеводородов будет более существенным, что важно для решения практических задач.

3.2.5 Фазовые диаграммы для системы «гептан/моноамиловый эфир этиленгликоля/вода»

Система «углеводород/моноамиловый эфир этиленгликоля/вода» рассмотрена на примере гептана. Выбор этого углеводорода для данной системы обусловлен тем, что в процессе газохроматографического анализа не удалось четко разделить хроматографические пики додекана и моноамилового эфира этиленгликоля.

На рисунке 3.9 представлены фазовые диаграммы состояния трехкомпонентной системы «гептан/МАЭЭГ/вода» при трех различных температурах.

На фазовых диаграммах для систем «гептан/МАЭЭГ/вода» при всех исследованных температурах конноды направлены из водного угла, что характеризует МАЭЭГ как масло-водорастворимый. Вид фазовых диаграмм также позволяет предположить, что с ростом температуры происходит увеличение растворимости гептана в воде в его присутствии. Это следует из изменения расположения точки перегиба бинодальной кривой: ее вершина с ростом температуры постепенно смещается к центру треугольной диаграммы, а при 75 °C перемещается по правую сторону от высоты треугольника, что свидетельствует о снижении растворимости воды в органической фазе и увеличении растворимости гептана в водной фазе в присутствии моноамилового эфира этиленгликоля.

В целом по результатам проведенных экспериментов ММЭЭГ может быть охарактеризован как водорастворимый эфир этиленгликоля, МЭЭЭГ и МПЭЭГ обладают промежуточными свойствами, МБЭЭГ проявляет свойства взаимного растворителя в широком интервале концентраций, а МАЭЭГ является преимущественно маслорастворимым.



Рисунок 3.9 - Тройные диаграммы системы «гептан/моноамиловый эфир этиленгликоля/вода» при различных температурах: a) 25°C, б) 50°C, в) 75°C.

3.3 Оценка влияния моноалкиловых эфиров этиленгликоля C₁–C₅ на величину межфазного натяжения в системе «углеводород/вода»

В ходе работы также была исследована зависимость межфазного натяжения σ от концентрации эфира в водной или углеводородной фазе. Значения величин межфазного натяжения на границе раздела фаз «додекан/вода» от концентрации эфира приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Межфазное натяжения на границе «додекан/вода» при от различных концентрациях растворов моноалкиловых эфиров этиленгликоля

Моноалкиловый эфир этиленгликоля	Межфазное натяжение (σ, мН/м) при различных концентрациях эфира, % масс.					
	0,5	1,0	5,0	10,0	100	
ММЭЭГ	22,4	21,4	17,0	14,0	1,4	
МЭЭЭГ	15,3	13,7	8,5	5,2	1,3	
МПЭЭГ	8,2	7,3	4,3	3,0	1,2	
МБЭЭГ	9,0	8,2	5,8	3,7	0,8	
МАЭЭГ	12,1	11,0	7,3	4,3	1,1	

Установлено, что для чистых растворителей межфазное натяжение на границе с водой снижается до значений 0,8-1,4 мН/м. В интервале концентраций от 1 до 10 % масс. значения межфазного натяжения для всех исследуемых эфиров составляет 13,7-3,0 мН/м. Исключение составляет метиловый эфир этиленгликоля. В этой области концентраций значение σ для него находится в интервале 21,4-14,0 мН/м.

В целом для эфиров с длиной углеводородного радикала $C_2 - C_4$ наибольшее удельное снижение межфазного натяжения достигается при концентрации эфира более 5,0 % масс. Дальнейшее увеличение содержания эфира в системе приводит к менее существенному снижению σ . Применение более концентрированных растворов МАлкЭЭГ для нефтевытеснения не будет влиять на коэффициент нефтевытеснения за счет дополнительного снижения межфазного натяжения.

На рисунке 3.10 приведены зависимости межфазного натяжения для системы «додекан/вода» в присутствии добавок моноалкиловых эфиров этиленгликоля при 25 °C.



Риунок 3.10 - Зависимости межфазного натяжения в системе «додекан/вода» от концентрации МАлкЭЭГ при 25 °С.

Таким образом, анализ результатов проведнных экспериментов показал, что в присутствии монопропилового, монобутилового и моноамилового эфиров этиленгликоля вода и углеводороды могут образовывать гомогенные смеси. Во диапазоне концентраций для монобутилового эфира этиленгликоля всем формируется область гомогенности. При этом гомогенные составы образуются как в случаях, когда основным компонентом смеси является углеводород, так и в случаях, когда основным компонентом смеси является вода. Применительно к задачам вытеснения нефти из пористых сред такое свойство растворителя при его закачке в пласт и последующей закачке воды обеспечивает формирование переходных зон (зон смешения) на границе «нефть/растворитель» и на границе «растворитель/закачиваемая Как вода». показывают многочисленные эксперименты в этом случае извлечение нефти наиболее эффективно.

Заключение по 3 главе

1. Установлено, что МАлкЭЭГ C_1 - C_3 в системе «додекан/вода» распределяются преимущественно в водной фазе при 25 и 50 °С (*lg Kp* < 0), при 75 °С МПЭЭГ переходит в органическую фазу. МБЭЭГ 25 °С находится в водной фазе, при повышении температуры, переходит в органическую. Для МАЭЭГ во всем диапазоне температур характерна преимущественная растворимость в додекане.

2. По результатам хроматографического анализа построены тройные фазовые диаграммы при температурах 25, 50 и 75 °C для систем «додекан/МАлкЭЭГ/вода», содержащих ММЭЭГ, МЭЭЭГ, МПЭЭГ, МБЭЭГ и МАЭЭГ.

3. На диаграммах для ММЭЭГ, МЭЭЭГ и МПЭЭГ при C=0,1-5,0 % масс. показано, что для выбранной области температур отсутствует критическая точка, но присутствуют локальные изотропные области, соответствующие гомогенному состоянию системы.

4. Установлено, что в области концентраций МБЭЭГ от 0,1 до 25,0 % масс. наблюдается частичный переход додекана в водную фазу, что обусловлено увеличением растворимости МБЭЭГ в додекане при повышении температуры. Различное направление коннод гетерогенной области с ростом концентрации при 25 °C может быть объяснено переходом свойств монобутилового эфира этиленгликоля от преимущественной растворимости в воде к растворимости в углеводороде.

5. ММЭЭГ может быть охарактеризован как водорастворимый, МПЭЭГ обладает промежуточными свойствами, а МБЭЭГ проявляет свойства взаимного растворителя в широком интервале концентраций.

6. В целом для эфиров с длиной углеводородного радикала $C_2 - C_4$ наибольшее удельное снижение межфазного натяжения достигается при концентрации эфира более 5,0 % масс., применение эфира при более высоких концентрациях не будет влиять на эффективность нефтевытеснения.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРМЕТРОВ АДСОРБЦИИ МОНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ РЯДА С₁-С₅ НА АДСОРБЕНТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Выбор оптимального реагента для вытеснения нефти должен включать исследование его адсорбционных параметров с целью прогнозирования процессов происходящих на поверхности породы пласта и оценки непроизводительных потерь реагента в результате необратимой адсорбции при его закачке в пласт [75]. Это позволяет прогнозировать динамику изменения фильтрационных свойств пористой среды и регулировать технологические показатели разработки залежи.

Для реагентов, обладающих высокой нефтевытесняющей активностью, непроизводительные потери за счет адсобции, как правило, неизбежны. Предпочтительно, чтобы используемый реагент обепечивал высокий коэффициент вытеснения нефти, способствовал удалению (десорбции) тяжелых компонентов нефти с поверхности породы и при этом сам легко десорбировался в Решение проблемы водной среде. этой возможно при использовании органических растворителей, обладающих дифильными свойствами, к которым относятся моноалкиловые эфиры этиленгликоля [7]. Для оценки свойств таких знать основные адсорбционные параметры эфиров важно МАлкЭЭГ И представлять механизм их влияния на адсорбционно-десорбционные параметры воды и углеводорода на поверхностях с различными свойствами.

В настоящей работе при помощи газохроматографического метода изучены адсорбционные свойства воды, додекана и ряда МАлкЭЭГ. Исследования проведены путем сопоставления теплот адсорбции и изучения изотерм адсорбции указанных веществ на модельных гидрофильном и гидрофобном адсорбентах и природных носителях. В качестве модельных адсорбентов использовали гидрофильный силикагель Силохром С-80, гидрофобный - 15 % Апиезон L на Хроматоне, в качестве природных носителей - образцы дезинтегрированного керна, подготовленные различными способами.

4.1 Теплоты адсорбции воды, додекана и МАлкЭЭГ на синтетических и природных носителях

В ланном разделе приведены результаты газохроматографического теплот адсорбции воды, додекана, определения моноалкиловых эфиров этиленгликоля нормального строения с длиной углеводородного радикала С₁-С₅ на синтетических сорбентах - гидрофильном Силохром С-80 и гидрофобном Апиезон L на Хроматоне N и природных носителях - образцах керна Барсуковского месторождения с различными свойствами поверхности.

Величина теплоты адсорбции может изменяться в зависимости от степени гидроксилирования поверхности, что происходит, как правило, под действием температуры [122]. В интервале температур 120 - 140 °C наблюдается наиболее интенсивное изменение поверхностных свойств кремнезема из-за удаления физически адсорбированной воды. В связи с этим, носители предварительно термостатировали в течение 4-х часов при 220 °C в токе газа-носителя (гелия) перед определением теплоты адсорбции веществ.

Для хроматографического определения теплоты адсорбции МАлк ЭЭГ был установлен температурный интервал 50 – 200 °С, который был выбран с учетом температур кипения реагентов в серии предварительных экспериментов по оценке требуемого качества хроматографических пиков и оптимальной скорости и длительности анализа.

Первоначально были определены величины удерживаемых объемов для додекана, воды и МАлкЭЭГ С₁-С₅ на образцах отложений низов покурской свиты с различными свойствами поверхности: гидрофобном (керн с остаточной нефтенасыщенностью), гидрофильном (экстрагированном и прокаленном при 425 °C) и образце с поверхностью смешанного типа (экстрагированном).

На основании полученных результатов для каждого сорбента были построены зависимости логарифмов удерживаемых объемов в координатах lgVg = f(1/T), которые имеют линейный вид с коэффициентами детерминации R=0,995 – 0,999. Средние значения теплоты адсорбции Q_a воды, додекана и

эфиров C₁-C₅ на различных сорбентах были рассчитаны на основании полученных данных.

4.1.1 Динамика изменения удельного удерживаемого объема при различных температурах

Зависимость удерживаемого объема Vg от температуры T для эфиров C_1 - C_5 , воды и додекана для различных образцов керна представлена на рисунке 4.1.

Как показано на рисунке, вид зависимостей носит однотипный характер и описывается полиномиальными функциями 3 степени с высокими коэффициентами детерминации. Абсолютная величина удерживаемых объемов максимальна для нефтесодержащего керна и имеет минимальные значения для дополнительно прокаленного, экстрагированного керна.

Для экстрагированного образца керна *Vg* имеет промежуточные величины, смещенные в сторону значений, полученных для более гидрофильного образца, что характеризует поверхность керна типа II, как неоднородную - частично гидрофобизированную с более выраженными гидрофильными свойствами.

На всех типах керна наиболее высокими значениями удерживаемого объема *Vg* характеризуется додекан. Для воды на нефтесодержащем образце керна значения *Vg* минимальны, что характеризует поверхность как гидрофобную. На образцах керна (тип II и III) с более выраженными гидрофильными свойствами вода занимает промежуточное положение между МПЭЭГ и МБЭЭГ.

Среди исследуемых эфиров для МАЭЭГ установлены максимальные значения *Vg*. Далее в ряду C₅-C₁ значения монотонно снижаются.









Рисунок 4.1 - Зависимость удерживаемого объема для МАлкЭЭГ от температуры для различных образцов керна Барсуковского месторождения: а - нефтесодержащего, б – экстрагированного, в - экстрагированного, прокаленного при 425 °C.
4.1.2 Теплоты адсорбции воды, додекана и МАлкЭЭГ на Силохроме С-80

Исследование параметров адсорбции МАлкЭЭГ на модельном гидрофильном сорбенте Силохром С-80 позволяет установить предпочтительный характер процессов адсорбции-десорбции в пористой среде на гидрофильных центрах поверхности. Средние значения теплот адсорбции Q_a воды, додекана и эфиров С₁-С₅ на Силохроме С-80 приведены в таблице4.1.

Таблица 4.1 – Значения теплот адсорбции воды, додекана и моноалкиловых эфиров этиленгликоля на Силохроме С-80

Адсорбат	Вода	Додекан	ММЭЭГ	МЭЭЭГ	МПЭЭГ	МБЭЭГ	МАЭЭГ
Q_a , кДж/моль	50,1	40,1	63,6	51,3	56,8	64,2	68,5

Наименьшим значением теплоты адсорбции характеризуется додекан, поэтому в присутствии любого из исследуемых эфиров возможна его десорбция с поверхности гидрофильного кремнезема.

С ростом длины углеводородного радикала, начиная от МЭЭЭГ, наблюдается рост значений углового коэффициента и теплот адсорбции МАлкЭЭГ, что может свидетельствовать об увеличении степени сродства исследуемых эфиров к адсорбенту. Для МЭЭЭГ значение Q_a сопоставимо со значением теплоты адсорбции для воды, что указывает на возможность десорбции с поверхности носителя, как додекана, так и воды. Максимальное значение теплоты адсорбции установлено для моноамилового эфира этиленгликоля (68,5 кДж/моль). В целом по типу адсорбции значения Q_a для МАлкЭЭГ характеризуют ее как преимущественно физическую (для физической адсорбции $Q_a - до 60$ кДж/моль).

4.1.3 Теплоты адсорбции воды, додекана и МАлкЭЭГ на Апиезоне L

Исследование параметров адсорбции МАлкЭЭГ на модельном гидрофобном сорбенте Апиезон L позволяет прогнозировать предпочтительный характер процессов адсорбции - десорбции в пористой среде на покрытых нефтью участках поверхности. Средние значения теплоты адсорбции (Q_a) воды, додекана и эфиров C₁-C₅ на Апиезоне L приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Значения теплот адсорбции воды, додекана и моноалкиловых эфиров этиленгликоля на Апиезоне L

Адсорбат	Вода	Додекан	ММЭЭГ	МЭЭЭГ	МПЭЭГ	МБЭЭГ	МАЭЭГ
Q_a , кДж/моль	14,2	46,8	32,9	23,6	27,6	30,8	37,6

Значения *Q_a* для воды и додекана характеризуются минимальным и максимальным значением, соответственно, что позволяет оценить свойства поверхности Апиезона L как гидрофобные.

Величина теплот адсорбции МАлкЭЭГ и характер зависимости свидетельствуют о сродстве исследуемых эфиров к гидрофобной поверхности адсорбента, так как значения Q_a для них в основном сдвинуты в сторону додекана. Это позволяет предположить, что на гидрофобных участках поверхности пористой среды адсорбция додекана будет являться конкурирующим процессом не только по отношению к воде, но и к эфирам. Значения Q_a МАлкЭЭГ характерны для физической адсорбции.

4.1.4 Теплоты адсорбции воды, додекана и МАлкЭЭГ на природных сорбентах

При определении теплоты адсорбции на образцах керна различного типа необходимо учитывать следующий момент. В случае использования носителя, содержащего тяжелые нефтяные компоненты, исследуемое вещество (например, вода) в парообразной фазе будет взаимодействовать не только с поверхностью носителя (породы), но и с присутствующими нефтяными полислоями. При этом механизм взаимодействия поверхности нефтенасыщенного керна с исследуемым веществом аналогичен механизму растворения пара в жидкости. На поверхности, частично покрытой нефтью, адсорбция паров вещества напрямую связана со значением величины удельного удерживаемого объема, а также динамикой изменения его при различных температурах. Как отмечается в научной литературе [124], в этом случае не имеет смысла характеризовать протекающие процессы величиной теплоты адсорбции Q_a . Следовательно величина теплоты адсорбции для образца нефтенасыщенного керна (керн I типа) является исключительно расчетной и не имеет физического смысла.

Расчетные и экспериментальные значения теплот адсорбции Q_a для додекана, воды и эфиров C₁-C₅ на образцах породы продуктивных пластов Барсуковского месторождения с различными свойствами поверхности в таблице 4.3.

Тип керна	Теплота адсорбции МАлкЭЭГ (<i>Q</i> _a), кДж/моль								
	Вода	Додекан	ММЭЭГ	МЭЭЭГ	МПЭЭГ	МБЭЭГ	МАЭЭГ		
I тип	32,5	47,8	14,4	15,7	19,8	29,4	37,5		
II тип	31,0	47,2	17,9	20,5	22,2	29,5	35,0		
III тип	31,2	47,1	20,7	24,6	25,0	30,8	37,0		

Таблица 4.3 – Значения теплот адсорбции воды, додекана и МАлкЭЭГ на природных носителях

Полученные данные показывают, что в целом значения Q_a характеризуют адсорбцию МАлкЭЭГ на керне с различной степенью смачиваемости поверхности как физическую.

Значения теплоты адсорбции эфиров С₁-С₄ для экстрагированного, дополнительно прокаленного керна характеризуются максимальными значениями. Для содержащего остаточные нефти керна, количества («нефтесодержащий керн») установлены наиболее низкие значения теплоты адсорбции, для экстрагированного керна они характеризуются промежуточными значениями.

Поверхность экстрагированных образцов керна в целом проявляет гидрофильные свойства, что подтверждают близкие значения теплот адсорбции додекана и воды, а также сопоставимые значения теплот адсорбции для исследуемого ряда эфиров. Значения теплоты адсорбции для воды на обоих носителях выше соответствующих значений для эфиров C_1 - C_4 . Значение теплоты адсорбции додекана незначительно выше значения для воды, относительно низших эфиров. Видимо, это связано с неоднородностью поверхности: вода не селективно адсорбируется на слабополярных центрах, образующихся за счет окисленных нефтепродуктов. Додекан адсорбируется только на центрах с наибольшей активностью, при этом значения определяемого параметра

существенно возрастают [125]. В связи с этим, адсорбция додекана не будет являться процессом, конкурирующим с адсорбцией МАлкЭЭГ и воды.

Теплота адсорбции воды имеет значения близкие к Q_a моноамилового эфира этиленгликоля. Это позволяет характеризовать поверхность нефтесодержащего керна как частично гидрофобизированную. В тоже время, значения теплоты адсорбции воды и МБЭЭГ имеют близкие значения, которые при этом выше значений для эфиров С₁-С₃ и ниже значений для МАЭЭГ и додекана, поэтому поверхность нефтесодержащего керна можно охарактеризовать как частично гидрофильную. Таким образом, нефтесодержащего поверхность керна смешанными свойствами. Однако, при сопоставлении с характеризуется остальными образцами керна, поверхность его является наиболее гидрофобизированной за счет наличия значительного количества «остаточной нефти», что обусловлено способом подготовки данного образца.

В целом для эфиров с ростом длины углеводородного радикала увеличивается сродство эфиров к поверхности гидрофобизированного образца керна (тип I), а значение теплоты адсорбции для моноамилового эфира этиленгликоля на данном образце становится сопоставимым с соответствующими значениями для экстрагированного и экстрагированного, дополнительно прокаленного образцов керна, что характеризует механизмы его адсорбции на различных поверхностях как однотипные.

4.2 Адсорбция додекана, воды и МАлкЭЭГ С₁-С₅ на модельных носителях

В результате газохроматографического анализа получены проявительные хроматограммы для МАлкЭЭГ С₁-С₅, додекана и воды на гидрофильном (Силохром С-80) и гидрофобном (Апиезон L на Хроматоне N) адсорбентах, по результатам обработки которых построены графики зависимости адсорбции a_i от равновесной концентрации *с* в интервале температур 70 – 200 °C, т.е. изотермы адсорбции. Выбор интервала температур для различных носителей обусловлен свойствами адсорбентов и областью их применимости.

4.2.1 Изотермы адсорбции додекана и воды на гидрофильном Силохроме С-80 и гидрофобном Апиезоне L на Хроматоне N

На рисунке 4.2 представлены изотермы адсорбции додекана и воды на гидрофильном сорбенте Силохроме С-80



Рисунок 4.2 - Изотермы адсорбции а) додекана и б) воды на Силохроме С-80 при различных температурах.

Установлено, что при повышении температуры адсорбция додекана и воды на гидрофильной поверхности кремнезема снижается. Вид изотерм адсорбции воды описывается уравнением Фрейндлиха.

Изотермы адсорбции додекана и воды на гидрофобном сорбенте Апиезоне L на Хроматоне N представлены на рисунке 4.3.



Рисунок 4.3 - Изотермы адсорбции а) додекана и б) воды на Апиезоне L при различных температурах.

Установлено, что с ростом температуры адсорбция додекана и воды монотонно снижается как на сорбенте «Апиезон L на Хроматоне N», так и на Силохроме С - 80.

Вид зависимости адсорбции додекана соответствует линейному участку изотермы Ленгмюра, который описывается уравнением Генри. Это связано с высоким сродством додекана к нанесенной фазе сорбента (Апиезон L), которая является разветвленным углеводородом парафинового ряда, что обеспечивает в равновесном состоянии одинаковую концентрацию адсорбата в подвижной и неподвижной фазе адсорбционной системы.

4.2.2 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на гидрофильном Силохроме С-80 и гидрофобном Апиезоне L на Хроматоне N

По данным хроматографических исследований для исследуемых МАлкЭЭГ были построены изотермы адсорбции на сорбентах с различной смачиваемостью.

Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 представлены на рисунке 4.4.

Изотермы адсорбции моноалкиловых эфиров этиленгликоля на гидрофильном Силохроме С-80 имеют *S*-образный вид и описываются

 $f(x) = \sum_{i=0}^{3} a_i x^{3-i}$ уравнением типа типа . Это указывает на проявление межмолекулярных взаимодействий и полимолекулярную адсорбцию исследуемых веществ на поверхности гидрофильного сорбента [1]. С увеличением длины углеводородного радикала в молекуле эфира равновесные концентрации исследуемых веществ снижаются. Величина абсолютной адсорбции изменяется не значительно с ростом температуры и при переходе от C₁ к C₄.





Рисунок 4.4 - Изотермы адсорбции метилцеллозольва (а); этилцеллозольва (б); пропилцеллозольва (в); бутилцеллозольва (г) при различных температурах на Силохроме С-80.

Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Апиезоне L на Хроматоне N представлены на рисунке 4.5.



Рисунок 4.5 - Изотермы адсорбции метилцеллозольва (а); этилцеллозольва (б); пропилцеллозольва (в); бутилцеллозольва (г) при различных Апиезон L на Хроматоне N.

Изотермы адсорбции на гидрофобном Апиезоне L для всех исследуемых веществ имеют линейный вид и описываются уравнением Генри, что характерно

для мономолекулярной адсорбции. С увеличением длины углеводородного радикала в молекуле эфира снижаются равновесные концентрации исследуемых веществ, величина абсолютной адсорбции также изменяется не значительно с ростом температуры и при переходе от $C_1 \kappa C_4$.

4.3 Адсорбция додекана, воды и МАлкЭЭГ на природных носителях

4.3.1 Изотермы адсорбции додекана и воды на образцах керна

На рисунках 4.6 и 4.7 представлены изотермы адсорбции додекана и воды на нефтесодержащем, экстрагированном, а также на экстаргированном и дополнительно прокаленном образцах керна отложений низов покурской свиты.

Для додекана (рис. 4.6) вид изотерм адсорбции характеризует адсорбцию как мономолекулярную, при этом изотермы, полученные на экстрагированных кернах (образцы керна II и III типов), так же описываются уравнением Фрейндлиха (рис. *б* и *в*).



Рисунок 4.6 - Изотермы адсорбции додекана при различных температурах на керне: a – I типа, б – II типа, в – III типа.

Для нефтесодержащего керна (рис. *a*) изотермы адсорбции носят линейный характер и описываются уравнением Генри, это указывает на то, что додекан имеет высокую степень сродства к поверхности керна гидрофобизированной нефтью.

На прокаленном образце экстрагированного керна величина адсорбции додекана максимальна. Для образца керна II типа значения адсорбции додекана минимальны, что не согласуется с изменением смачиваемости поверхности керна в зависимости от способа его подготовки, но может быть объяснено неоднородностью смачиваемости додеканом поверхности экстрагированного керна.



Рисунок 4.7 - Изотермы адсорбции воды при различных температурах на керне: а – нефтесодержащем, б – экстрагированном, в – экстрагированном и дополнительно прокаленном при 425 °C.

Вид изотерм адсорбции воды характеризует адсорбцию как мономолекулярную. Причем величина адсорбции монотонно возрастает с ростом гидрофильности поверхности сорбента: для нефтесодержащего керна адсорбция характеризуется наименьшим значением (рис. *a*), на гидрофильной поверхности экстрагированного и дополнительно прокаленного образца керна (рис. *б*) во всем исследуемом температурном интервале значения адсорбции максимальны.

Вид изотерм адсорбции воды описывается уравнением Фрейндлиха. При гидрофилизации поверхности природных сорбентов абсолютная величина адсорбции воды возрастает.

4.3.2 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на различных образцах керна

4.3.2.1 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на нефтесодержащем образце керна

На рисунке 4.8 представлены изотермы адсорбции эфиров C₁-C₅ на образце керна Барсуковского месторождения с остаточной нефтью (I тип).





Рисунок 4.8 - Изотермы адсорбции ММЭЭГ (а); МЭЭЭГ (б); МПЭЭГ(в); МБЭЭГ (г); МАЭЭГ (д) на нефтесодержащем керне (I mun).

Из рисунков следует, что величина адсорбции МАлкЭЭГ на нефтесодержащем образце керна монотонно возрастает в ряду C_1 - C_5 и снижается с ростом температуры. Вид изотерм описывается уравнением Фрейндлиха и характеризует адсорбцию как мономолекулярную.

4.3.2.2 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на экстрагированном образце керна

На рисунке 4.9 представлены изотермы адсорбции эфиров C₁-C₅ на экстрагированном образце керна Барсуковского месторождения (II тип).

Установлено, что на экстрагированном керне вид изотерм соответствует мономолекулярному типу адсорбции, т.к. может быть описан уравнением Фрейндлиха. Для всех эфиров величина адсорбции уменьшается с ростом температуры. В ряду же МАлкЭЭГ, напротив, не наблюдается монотонного снижения величины *а*. Ее значения сопоставимы для ММЭЭГ и МЭЭЭГ, а также для МПЭЭГ и МБЭЭГ при всех исследованных температурах. Однако, при сопоставлении результатов для низшего и высшего представителей МАлкЭЭГ, закономерность увеличения величины адсорбции в исследуемом гомологическом ряду эфиров сохраняется.



Рисунок 4.9 - Изотермы адсорбции ММЭЭГ (а); МЭЭЭГ (б); МПЭЭГ(в); МБЭЭГ (г); МАЭЭГ (д) на экстрагированном керне (II тип).

В области высоких температур (160 °C) при увеличении длины углеводородного радикала изменение величины адсорбции становится не существенно, значения для всех представителей исследуемого ряда становятся сопоставимыми. Как было отмечено в работах Б.И. Тульбовича [81], это может быть связано с тем, что поверхность экстрагированного спирто-толуольной смесью керна при повышении температуры становится энергетически более однородной, механизм процесса адсорбции различных эфиров однотипный.

Поверхность экстрагированного образца керна можно охарактеризовать как гидрофильную. Поэтому исследование свойств поверхности керна, дополнительно прокаленного при 425 °C, представляет практический интерес.

4.3.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на экстрагированном, дополнительно прокаленном образце керна

На рисунке 4.10 приведены изотермы адсорбции моноалкиловых эфиров этиленгликоля на образце керна III типа.

Вид изотерм адсорбции соответствует мономолекулярному типу. Величина адсорбции возрастает при увеличении углеводородной цепи в молекуле эфира. Значения максимальной величины равновесной адсорбции в ряду моноалкиловых эфиров этиленгликоля C₁-C₅ монотонно возрастают в области температур до 120 °C и становятся сопоставимыми при температурах свыше 140 °C, когда поверхность становится более однородной. Таким образом, после дополнительного прокаливания керна при 425 °C поверхность экстрагированного керна приобретает гидрофильные свойства.





Рисунок 4.10 - Изотермы адсорбции ММЭЭГ (а); МЭЭЭГ (б); МПЭЭГ(в); МБЭЭГ (г); МАЭЭГ (д) на экстрагированном и прокаленном при 425 °C керне (III тип).

4.4 Сравнительная характеристика свойств поверхности различных носителей при адсорбции МАлкЭЭГ, додекана и воды

Для оценки влияния природы поверхности адсорбента на параметры адсорбции МАлкЭЭГ ряда C_1 - C_5 , додекана и воды проведено сопоставление результатов хроматографических исследований. Результаты сравнительного анализа показателей процесса адсорбции исследуемых веществ на различных адсорбентах можно рассматривать как основу для оценки поверхностных свойств различных модельных и природных поверхностей, что позволит прогнозировать предпочтительный характер адсорбции различных классов соединений на поверхностях с различной природой и смачиваемостью.

4.4.1 Результаты определения теплоты адсорбции МАлкЭЭГ, додекана и воды на различных сорбентах

Средние значения теплоты адсорбции (Q_a) додекана, воды и эфиров C₁-C₅ на различных сорбентах представлены в таблице 4.4.

Значения Q_a , полученные для гидрофобного носителя Апиезон L показывают, что в ряду МЭЭЭГ – МПЭЭГ - МБЭЭГ наблюдается монотонное увеличение теплоты адсорбции. Такая закономерность свидетельствует об увеличении степени сродства исследуемых веществ к адсорбенту, т.е. адсорбция этих веществ на поверхности обусловлена взаимодействием фазы носителя и углеводородного радикала молекулы адсорбата.

	Теплота адсорбции Q _a на различных сорбентах, кДж/моль							
Адсорбат	Моде.	льный	Природный (керн)					
	Силохром	Апиезон L/	Imum	II mum	III тип			
	C-80	Хроматон N	ТЛИП	п тип				
Додекан	40,1	46,8	47,8	47,2	47,1			
Вода	50,1	14,2	32,5	31,0	31,2			
ММЭЭГ	63,6	32,9	14,4	17,9	20,7			
МЭЭЭГ	51,3	23,6	15,7	20,5	24,6			
МПЭЭГ	56,8	27,6	19,8	22,2	25,0			
МБЭЭГ	64,2	30,8	29,4	29,5	30,8			
МАЭЭГ	68,5	37,6	37,5	35,0	37,0			

Таблица 4.4 – Значения теплот адсорбции воды, додекана и моноалкиловых эфиров этиленгликоля на различных носителях

Для метилового эфира и воды значения Q_a в целом выше, что, возможно, обусловлено неоднородностью строения поверхности носителя и адсорбцией молекул указанных веществ на гидрофильных центрах сорбента.

Для носителя Силохрома С-80 наблюдается аналогичное соотношение значений теплот адсорбции. При этом для всех исследуемых МАлкЭЭГ абсолютные значения теплот адсорбции на гидрофильном адсорбенте в 1,93 – 2,20 раза выше, чем на гидрофобном носителе. В ряду эфиров МЭЭЭГ – МПЭЭГ -МБЭЭГ интенсивность взаимодействия субстрата с поверхностью сорбента значительно возрастает, что по-видимому, объясняется наличием в составе молекулы полярной группировки $-C_2H_5O_2$ и усилением индукционного эффекта алкильной группы. Высокое значение Q_a , значительно превышающее теплоту адсорбции для воды, получено для метилового эфира этиленгликоля. Возможно, это обусловлено более сильным взаимодействием молекул эфира, имеющих в своем составе два атома кислорода, с активными центрами поверхности кремнезема по сравнению с величиной взаимодействия молекул воды. Косвенно это предположение подтверждает тот факт, что в ходе экспериментов не удалось определить теплоту адсорбции этиленгликоля на поверхности Силохрома С-80, так как не были получены необходимые хроматографические пики.

Анализируя величины теплот адсорбции моноалкиловых эфиров этиленгликоля на различных сорбентах можно сделать вывод о характере адсорбционных процессов.

На поверхности носителя Апиезон L на Хроматоне N и поверхности всех исследованных образцов керна адсорбция носит обратимый характер, так как значения Q_a лежат в интервале 14,2-47,8 кДж/моль, что характерно для физической адсорбции (физическая адсорбция Q_a – до 60 кДж/моль). Теплоты на Силохроме С-80 в целом выше и составляют адсорбции эфиров 40,1-68,5 кДж/моль. В этом случае адсорбция может носить смешанный характер. Известно [59], что при химической адсорбции процесс взаимодействия адсорбата и поверхности носителя протекает поэтапно: первый этап включает стадию физической адсорбции, на втором этапе происходит непосредственно химическая адсорбция, которая характеризуется более интенсивным взаимодействием и для которой значения Q_a находятся в пределах от 80-200 кДж/моль. Можно предположить, что основная масса адсорбированного вещества (эфира) связывается с поверхностью Силохрома С-80 сравнительно слабо (физическая адсорбция) и лишь небольшая часть достаточно прочно (химическая адсорбция).

Установлено, что адсорбция моноалкиловых эфиров этиленгликоля на поверхности образцов дезинтегрированного керна различного типа также имеет определенные особенности, обусловленные способом подготовки сорбентов и наличием компонентов нефти.

На поверхности нефтесодержащего керна (І тип) присутствуют как гидрофильные, так и гидрофобизированные тяжелыми компонентами нефти участки. Такая поверхность отличается высокой энергетической неоднородностью. На это указывает значение Q_a для воды, адсорбция которой происходит избирательно на полярных центрах носителя.

Поверхность экстрагированного керна (II и III тип) проявляет, в целом, гидрофильные свойства. Это подтверждается сопоставимостью значений Q_a додекана, воды и рассматриваемого ряда эфиров.

На рисунке 4.11 представлена зависимость теплоты адсорбции Q_a МАлкЭЭГ от длины углеводородного радикала *n* на модельных и природных носителях.

Представленные зависимости имеют нелинейный вид и описываются полиномиальными функциями 3 степени с высокой степенью аппроксимации (R²=0,96-0,99).



Рисунок 4.11 - Графики зависимости теплоты адсорбции моноалкиловых эфиров этиленгликоля C₁-C₅ от длины углеводородного радикала для а) – синтетических (Силохром C-80 и Апиезон L) и б) – природных сорбентов различной природы (керн I, II и III типов). Примечание: B – вода, Д – додекана.

В целом для адсорбентов различной природы характер изменения теплот адсорбции эфиров имеет аналогичный вид, что объясняется дифильными свойствами молекул исследуемых веществ и увеличением влияния углеводородного радикала. При этом гидрофобизация поверхности приводит к существенному уменьшению сродства носителя и рассматриваемых адсорбатов и снижению значения Q_a .

Для модельных и природных сорбентов установлено, что характер зависимости теплоты адсорбции эфиров от длины углеводородного радикала носит однотипный характер. Q_a эфиров для модельных носителей монотонно возрастает от C₂ к C₅, для природных – от C₁ к C₅. При этом для различных типов керна (рис. б), начиная с МПЭЭГ, наблюдается сближение значений Q_a эфиров на образцах керна с различными типами поверхности. Для эфиров C₄ и C₅ величина теплоты адсорбции характеризуется сопоставимыми значениями для всех исследованных образцов керна. Это позволяет прогнозировать однотипный характер адсорбции высших представителей рассматриваемого ряда эфиров на породах с различной смачиваемостью поверхности.

Следует также отметить, что сохраняется общая тенденция расположения кривых зависимости Q_a от C_n на рисунках для модельных (*a*) и природных (*б*) сорбентов: значения Q_a МАлкЭЭГ на гидрофильных сорбентах (Силохром С-80 и керн III типа) в обоих случаях лежат выше значений для гидрофобных сорбентов (Апиезон L и керн I типа). Это показывает, что адсорбция МАлкЭЭГ на модельных и природных поверхностях с одинаковым типом смачивания носит одинаковый характер.

Применительно к проблемам нефтеотдачи более высокие значения Q_a для всех МАлкЭЭГ в сравнении со значениями для воды указывают на возможность изменения адсорбционного равновесия на поверхности породы нефтяного пласта. За счет протекания процессов адсорбции – десорбции возможно удаление адсорбированной («связанной») воды с поверхности породы и изменение фазовой проницаемости по нефти. Этим, по-видимому, объясняются высокие нефтевытесняющие свойства монобутилового эфира этиленгликоля.

4.4.2 Результаты определения изотерм адсорбции додекана, воды и МАлкЭЭГ на различных сорбентах

4.4.2.1 Изотермы адсорбции додекана и воды на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N

На рисунке 4.12 представлены изотермы адсорбции додекана и воды на модельных сорбентах гидрофильном Силохроме С-80 и гидрофобном Апиезоне L на Хроматоне N при различных температурах.



Рисунок 4.12 - Изотермы адсорбции додекана (1) и воды (2) на модельных носителях: а – Силохроме С-80, б - Апиезоне L на Хроматоне N при различных температурах.

Анализ полученных зависимостей показал, что с ростом температуры адсорбция додекана и воды снижается на поверхности обоих носителей. Практически все изотермы описываются уравнением Фрейндлиха, за исключением линейных изотерм адсорбции додекана на гидрофобном сорбенте Апиезон L на Хроматоне N, которые описываются уравнением Генри. При этом величина адсорбции имеет минимальные значения (порядка 10*10⁻¹² моль/м³)

среди представленных адсорбатов и адсорбентов. А величина его адсорбции на кремнеземе характеризуется значениями, на 4 порядка выше (10⁻⁷) величины его адсорбции на гидрофобном сорбенте (10⁻¹¹). Это может объясняться растворением додекана в нанесенной на носитель фазе - высокомолекулярном соединении парафинового ряда (Апиезон L). Кроме того, корректные проявительные хроматограммы удалось получить только при температурах выше 125 °C. Все эти факты свидетельствуют о высокой степени сродства углеводорода (додекана) к гидрофобной поверхности Хроматона N. Поверхность пород нефтяного коллектора имеет гидрофобные свойства при адсорбции нефтяных кислот и тяжелых компонентов нефти. На такой поверхности в дальнейшем происходит адсорбция нефти, которая удерживается в объеме коллектора.

На гидрофильном кремнеземе величина адсорбции воды на 7 порядков выше, чем на Хроматоне N, что показывает высокую степень смачиваемости водой гидрофильной поверхности кремнезема. Величина адсорбции додекана на кремнеземе на 3 порядка ниже (10⁻⁷), чем величины адсорбции воды (10⁻⁴).

4.4.2.2 Изотермы адсорбции додекана и воды на образцах керна

На рисунке 4.13 приведены изотермы адсорбции додекана и воды на образцах керна I, II, III типов при 25, 50 и 75 °C.

При гидрофилизации поверхности породы нефтяного пласта, подготовленного различными способами наблюдается рост абсолютной величины адсорбции воды и додекана. Порядок величины значений равновесной адсорбции для всех адсорбатов и адсорбентов одинаковый (10^{-11}) , что характеризует протекающие процессы адсорбции МАлкЭЭГ, не зависимо от C_n , как однотипные. Это подтверждает схожий вид полученных изотерм, который указывает на образование монослойного покрытия поверхности сорбентов молекулами воды и додекана.

Указанные особенности являются следствием механизма взаимодействия молекул с поверхностью породы, предполагающим адсорбцию в первую очередь на свободных или более активных центрах поверхности.



Рисунок 4.13 - Изотермы адсорбции а) додекана и б) воды при различных температурах на керне: 1 – нефтесодержащем, 2 – экстрагированном, 3 – экстрагированном и прокаленном при 425 °C.

По результатам сравнительной характеристики абсолютных величин равновесной адсорбции воды и додекана можно дать следующую характеристику различным типам керна по степени гидрофилизации их поверхности.

На нефтесодержащем (рисунки *la* и *lб*) керне значения адсорбции додекана выше, чем для воды, при низких температурах (125 °C) примерно в 10 раз, а при T>175 °C в 6-7 раз, поэтому такая поверхность обладает более выраженными

гидрофобными свойствами. То есть, с ростом температуры разница в значениях адсорбции воды и додекана на нефтесодержащем керне сокращается, что является признаком увеличения степени однородности поверхности керна при повышении температуры. Так для керна типа III (рисунки 3a и 3b), подвергнутого экстрагированию и прокаливанию при 425 °C, эта разница сокращается до 1,5-2,0 раз, что может объясняться потерей поверхности керна гидрофобных свойств за счет удаления значительной части компонентов нефти с его поверхности после прокаливания. При этом такая поверхность способна конкурентно адсорбировать как воду, так и углеводород, задействуя механизмы капиллярной конденсации.

На керне второго типа (экстрагированного) разница в параметрах адсорбции воды и додекана носит менее выраженный характер. Максимальная величина равновесной адсорбции для обоих адсорбатов характеризуется сопоставимыми значениями при одних и тех же температурах (рисунки *2a* и *26*): для T=100 °C значения для воды и додекана составляют 8,47 и 9,83 (*10⁻¹¹) моль/м³, для T=150 °C – 3,82 и 4,56 (*10⁻¹¹) моль/м³, для T=200 °C – 2,58 и 4,44 (*10⁻¹¹) моль/м³, соответственно. Такие незначительные различия для адсорбатов различной природы характеризуют поверхность экстрагированного керна как неоднородную со смешанной смачиваемостью, что может обеспечивать протекание адсорбции одновременно воды и углеводорода. Преимущественность адсорбции на такой поверхности будет обусловлена другими внешними факторами, влияющими на состав и свойства конкретной адсорбционной среды.

4.4.2.3 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на Силохроме С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N

На рисунке 4.14 приведены изотермы адсорбции МАлкЭЭГ ряда C_1 - C_4 на модельных сорбентах (гидрофильном Силохроме C-80 и гидрофобном Апиезоне L на Хроматоне N) в интервале температур 120 - 160 °C и 80 - 120 °C, соответственно.

На рисунках показано, что рабочая область равновесных концентраций исследуемых веществ сужается, а изотермы постепенно сближаются для различных температур при переходе от C₁ к C₄, как на гидрофобном, так и на

гидрофильном адсорбентах. Это обусловлено увеличением объема газовой фазы при повышении температуры в процессе хроматографического анализа и, соответственно, уменьшением объема анализируемой пробы эфира для каждого получения гомолога исследуемого ряда эфиров целью следующего с удовлетворительных проявительных хроматограмм без размывания хроматографического пика.

Вид изотерм адсорбции для эфиров на различных носителях существенно отличается. Для гидрофобного сорбента адсорбция носит мономолекулярный характер, так как изотермы адсорбции исследуемых МАлкЭЭГ линейны и уравнением Генри. Для гидрофильного сорбента, напротив, описываются S-образный Это зависимости имеют ВИД. указывает на проявление межмолекулярных взаимодействий и возможность полимолекулярной адсорбции представителей моноалкиловых эфиров этиленгликоля ряда С₁-С₄. При этом величины максимальной адсорбции эфиров для гидрофобного носителя в 1,5-2,5 раза ниже, чем для гидрофильного, показывая более высокое сродство МАлкЭЭГ к поверхности кремнезема. В пределах одного сорбента изменения значений адсорбции гомологов не носят выраженного характера. Для гидрофобного Апиезона L максимальные величины *а* сопоставимы для C₁-C₄ и находятся в пределах 0,32-0,42*10⁻⁴моль/м³. Для кремнезема значения *а* несколько возрастают и их можно считать сопоставимыми в парах С₁-С₂ и С₃-С₄.



Рисунок 4.14 - Изотермы адсорбции метилцеллозольва (1); этилцеллозольва (2); пропилцеллозольва (3); бутилцеллозольва (4) на а) – гидрофильном (Силохром С-80) и б) - гидрофобном (Апиезон L) адсорбентах.

Следует отметить, что для обоих носителей влияние температуры не сказывается существенным образом на величине адсорбции эфиров. Изменяется только наклон кривых, а ее значения для исследуемого температурного диапазона можно считать сопоставимыми для каждого эфира. Таким образом, можно полагать, что температура не является определяющим фактором, влияющим на величину равновесной адсорбции МАлкЭЭГ. Хроматографические исследования адсорбции моноалкиловых эфиров этиленгликоля на модельных сорбентах, подобных Силохрому С-80 и Хроматону N с нанесенной фазой Апиезон L можно проводить в более узком температурном интервале или при отдельной температуре, заданной условиями конкретного эксперимента.

4.4.2.4 Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на образцах керна

Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на керне Барсуковского месторождения с различными способами подготовки приведены на рисунке 4.15.

Вид изотерм, полученных в интервале температур от 80 до 160°С, соответствует двум первым участкам изотермы Ленгмюра и описывается уравнением Фрейндлиха $\Gamma(A) = K^* C^{1/n}$.

Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала в молекуле эфира значения максимальной величины адсорбции увеличтваются. Это свидетельствует об увеличении сродства адсорбата к поверхности сорбента не зависимо от способа подготовки образца керна. Исключение составляет МАЭЭГ на экстрагированном керне, для которого при 100 °C значение *a* меньше значений на других типах керна, а при 160 °C – сопоставимо с керном III типа. В табл. 4.5 для сопоставления приведены значения равновесной адсорбции для ММЭЭГ и МАЭЭГ на различных типах керна при низкой (100 °C) и высокой (160 °C) температурах. Это говорит о высокой степени неоднородности поверхности экстрагированного керна.



Рисунок 4.15 - Изотермы адсорбции ММЭЭГ (а) и МА́ЭЭГ (б) на керне: I mun (1), II mun (2) и III mun (3).

Такие нестабильные состояния поверхности экстрагированного керна могут быть обусловлены наличием несущественных количеств связанной воды, связанных и свободных гидроксильных групп. Также на характер адсорбции могут оказывать влияние частично гидрофобизированные участки поверхности. Но в целом такую поверхность можно охарактеризовать как гидрофильную. Для ММЭЭГ, это влияние будет сказываться в меньшей степени из-за отсутствия пространственных затруднений, обусловленных наиболее короткой

углеводородной цепью среди представителей исследуемого гомологического ряда эфиров.

Этот эффект наиболее выражен для МБЭЭГ (рисунок 4.16), для которого величина адсорбции характеризуется величиной в 2,9-3,3 раза, превышающей соответствующие значения для ММЭЭГ и МЭЭЭГ. Причем для ММЭЭГ величины адсорбции имеют близкие значения, как на экстрагированном и прокаленном образце, так и на нефтесодержащем. При переходе к МБЭЭГ разница в значениях данных величин становится максимальной. Значения равновесной адсорбции для ММЭЭГ и МАЭЭГ на различных типах керна приведены в таблице 4.5

Таблица 4.5 – Значения равновесной адсорбции для ММЭЭГ и МАЭЭГ на различных типах керна при 100 и 160 °С

МАлкЭЭГ		Равновесная адсорбция (а*10 ⁻¹⁰), моль/г					
	1, C	I тип	II тип	III тип			
ММЭЭГ	100	0,59	0,75	0,80			
	160	0,29	0,55	0,67			
МАЭЭГ	100	2,87	1,93	4,01			
	160	0,91	0,84	0,88			

Адсорбционные характеристики объекта покурской свиты зависят от степени гидрофобности поверхности и ее структуры. Ввиду того, что невозможно полностью удалить тяжелые компоненты нефти при экстракции спиртотолуольной смесью, прогнозировать характер адсорбции углеводородов, воды и МАлкЭЭГ возможно только для экстрагированных и прокаленных при высоких температурах пород.



Рисунок 4.16 - Изотермы адсорбции МБЭЭГ при температуре 25, 50 и 75 °С на образцах отложений низов покурской свиты: 1 – нефтесодержащий, 2 – экстрагированный, 3 – экстрагированный и прокаленный при 425 °С.

Таким образом, на основании данных о характере адсорбционных процессов и величины теплоты адсорбции можно спрогнозировать предпочтительный характер процессов адсорбции-десорбции на поверхности модельных и природных носителей, возможно.

Заключение по 4 главе

1. Для модельных и природных сорбентов установлен однотипный характер зависимости теплоты адсорбции МАлкЭЭГ от длины углеводородного радикала. Гидрофобизация поверхности приводит к существенному уменьшению сродства рассматриваемых адсорбатов к носителю и снижению значения Q_a .

2. На поверхности «Апиезон L на Хроматоне N» и всех исследованных образцов керна адсорбция носит обратимый характер, так как значения Q_a лежат в интервале 14,2-47,8 кДж/моль, что характерно для физической адсорбции. Теплоты адсорбции эфиров на Силохроме С-80 в целом выше и составляют 40,1-68,5 кДж/моль. В этом случае адсорбция может носить смешанный характер.

3. Более высокие значения теплот адсорбции всех исследуемых МАлкЭЭГ в сравнении со значениями Q_a для воды указывают на возможность протекания процессов адсорбции – десорбции на поверхности породы нефтяного пласта в их присутствии, удаление адсорбированной («связанной») воды с поверхности породы и изменение фазовой проницаемости по нефти.

5. Вид изотерм адсорбции додекана и воды на поверхности Силохрома С-80 и Апиезоне L на Хроматоне N соответствует мономолекулярному типу адсорбции, т.к. описываются уравнением Фрейндлиха, исключение составляют линейные изотермы адсорбции додекана Апиезоне L на Хроматоне N, которые описываются уравнением Генри.

6. Адсорбции додекана характеризуется минимальными значениями (порядка 10*10⁻¹² моль/м³) среди представленных адсорбатов на всех типах адсорбентов. На кремнеземе значения *а* для додекана (10⁻⁷) на 3 порядка ниже, чем для воды (10⁻⁴). Величина адсорбции воды на кремнеземе на 7 порядков выше, чем на Хроматоне N. Это свидетельствует о высокой степени сродства додекана к гидрофобному Апиезону L, воды – к Силохрому С-80.

7. Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на гидрофильном Силохроме С-80 имеют *S*-образный вид, что указывает на возможность полимолекулярной адсорбции. Изотермы адсорбции МАлкЭЭГ на гидрофобном адсорбенте

Апиезон L имеют линейный вид и описываются уравнением Генри, адсорбция носит мономолекулярный характер.

8. Порядок величины значений равновесной адсорбции для МАлкЭЭГ на всех образцах керна одинаковый (10^{-11}), что характеризует протекающие процессы адсорбции МАлкЭЭГ, не зависимо от C_n , как однотипные. Максимальная величина равновесной адсорбции эфиров на гидрофобном Апиезоне L в 1,5-2,5 раза ниже, чем на гидрофильном, показывая более высокое сродство МАлкЭЭГ к поверхности кремнезема. Температура не является определяющим фактором, влияющим на величину равновесной адсорбции МАлкЭЭГ.

9. Поверхность нефтесодержащего керна (І тип) можно охарактеризовать как гидрофобную (близкая по свойствам L). к Апиезону Поверхность экстрагированного прокаленного керна (IIIтип) проявляет гидрофильные свойства, поверхность экстрагированного керна (II тип) – преимущественно гидрофильная со смешанными свойствами.

10. Прогноз предпочтительного характера процессов адсорбции и десорбции на поверхности модельных и природных носителей, возможен на основании данных о характере адсорбционных процессов и величины теплоты адсорбции.

Глава 5 ВЛИЯНИЕ МОНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С₁–С₅ НА ПАРАМЕТРЫ НЕФТЕВЫТЕСНЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ПЛАСТА

Эффективность вытеснения нефти при заводнении с использованием лабораторной химреагентов В практике оценивают путем определения коэффициента вытеснения на модели нефтяного пласта. Соответствующие эксперименты проводят в условиях, моделирующих пластовые (проницаемость, пористость, температура, давление и т.д.). Полученные данные используются в проектных расчетах. Для прогнозирования характера воздействия того или иного реагента на пласт и пластовые флюиды могут использоваться также упрощенные не требующие специального лабораторные подходы, оборудования ДЛЯ фильтрационных экспериментов, но позволяющие получать предварительные (оценочные) данные о результатах вытеснения нефти. В данной работе для определения оценочного коэффициента вытеснения нефти использовалась методика, основанная на применении высокопроницаемой модели пласта и проведении фильтрационных экспериментов при атмосферном давлении [120].

В данной главе представлены результаты экспериментов по изучению влияния МАлкЭЭГ на эффективность нефтевытеснения.

5.1 Результаты фильтрационных экспериментов на насыпных моделях

продуктивных пластов Барсуковского месторождения

С целью адаптации результатов к реальным условиям исследования проводили при температуре 75° С с использованием технической воды, нефти исследуемого объекта разработки, модели нефти - осветительного керосина, в качестве модели породы – кварцевого песка или дезинтегрированного керна объекта отложений низов покурской свиты Барсуковского месторождения (фракция 0,100-0,160 мм). Исследования были проведены на двух типах моделей пласта. Модель 1: кварцевый песок/керосин, модель 2: керн/ нефть Барсуковского месторождения.

В предварительной серии экспериментов для моделей были определены основные параметры фильтрационных исследований: средний объем прокачки

жидкости V_{nop} , необходимый для полного вытеснения углеводорода водой, средний «оценочный коэффициент нефтевытеснения» $K_{sыm}^*$ из нефтенасыщенных однородных моделей пласта Барсуковского месторождения со средней проницаемостью $K_{np} = 5,15 - 5,78$ мкм² для модели 1 и 2, соответственно. Эксперименты проводили по методике, описанной в разделе 2.3.6.

На рисунке 5.1 представлена усредненная зависимость «оценочного коэффициента нефтевытеснения» (K^{e}_{6blm} *, %), перепада давления в системе (ΔP , *атм*) и скорости фильтрации воды (V_{ϕ} , *мл/мин*) через нефтенасыщенную линейную модель пласта №1. Для модели №2 зависимость имеет аналогичный вид и характеризуется близкими параметрами фильтрации, поэтому в работе не приводится.



Рисунок 5.1 - Динамика изменения показателей при вытеснении керосинаводой из модели (№1) пласта при 75 °С; К_{выт} - «оценочный коэффициент нефтевытеснения», Р - перепад давления в системе, V_ф - скорость фильтрации.

Установлено, что среднее значение «оценочного коэффициента нефтевытеснения» для модели №1 и №2 составляет 73,0 и 60,5 %, соответственно. Исходя из предварительных исследований, стабилизация скорости фильтрации, перепада давления в системе и максимальное значение коэффициента вытеснения нефти водой и могут быть достигнуты после закачки 6-7 поровых объемов воды в модель пласта при выбранной постоянной скорости фильтрации. В дальнейшем

закачку МАлкЭЭГ проводили после вытеснения из модели пласта 6 поровых объемов жидкости.

Оценку эффективности применения моноалкиловых эфиров этиленгликоля в качестве нефтевытесняющих реагентов проводили путем сравнения оценочного коэффициента вытеснения нефти водой с оценочным коэффициентом МАлкЭЭГ «нефтевытеснения» оторочки исследуемых после закачки в нефтенасыщенные модели 1 и 2. Результаты лабораторных экспериментов по исследованию петрофизических показателей моделей и параметров фильтрации воды и керосина (нефти) через линейные модели пласта до и после закачки 0,05 Vпор МАлкЭЭГ приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Результаты фильтрационных экспериментов по вытеснению керосина/нефти из моделей пласта Барсуковского месторождения

	К _{пр} , мкм ²	К _п , %	Оторочка МАлкЭЭГ	<u>ДРкон</u> ДРнач	<u>Vф</u> ^{кон} Vф ^{нач}	К _{выт} *, %	
Модель						К ^в выт*, %	ΔK _{bbit} *, %
песок / керосин	5660,6	36,2	MADDE	1,02	0,95	70,8	4,1
керн / нефть	5200,4	38,8	WIN1991	0,98	0,96	61,7	2,5
песок / керосин	5828,0	36,3	MOODE	0,98	0,97	74,2	7,1
керн / нефть	5206,5	37,3	M3331	0,98	0,97	61,2	3,5
песок / керосин	5799,3	37,0	мпээг	0,92	1,04	71,6	12,2
керн / нефть	5171,2	37,9	MIIJJI	0,94	1,03	61,0	5,1
песок / керосин	5640,7	36,9	MEDDE	0,89	1,08	73,2	13,5
керн / нефть	5144,8	35,9	MDJJI	0,89	1,10	62,0	6,3
песок / керосин	5825,5	37,4	МАЭЭГ	0,91	1,01	74,1	11,9
керн / нефть	5105,8	41,0	MAJJI	0,92	1,04	60,0	5,2

Установлено, что среди МАлкЭЭГ минимальным значением прироста оценочного коэффициента нефтевытеснения из линейной модели пласта характеризуется ММЭЭГ ($\Delta K_{выт}^*=4,1$ и 2,5 %, соответственно) (таблица 5.1, опыт 1, 2). Закачка 5 % *Vnop* МЭЭЭГ позволяет вытеснить из модели в 1,7/1,4 раза больше керосина/нефти (таблица 5.1, опыт 3, 4). При этом остаточное давление в системах либо несколько выше начального, либо практически неизменно. Скорость фильтрации также незначительно снижается к концу экспериментов.

Сравнение результатов закачки МАлкЭЭГ с длиной углеводородного радикала n=3-5 в однородные модели показало, что закачка оторочек МПЭЭГ (табл. 5.1, опыт 5, 6) и МАЭЭГ (табл. 5.1, опыт 9, 10) позволяет добиться сопоставимых значений прироста оценочного коэффициента «нефтевытеснения» как для моделей №1 (12,2 и 11,9 %), так и для моделей №2 (5,1 и 5,2 %, соответственно). Такой результат может характеризовать свойства данных эфиров как переходные, относительно преимущественной растворимости в воде и углеводороде. Начиная с C_3 , остаточное давление в системе начинает снижаться, а скорость фильтрации увеличиваться после закачки эфира. Отношения конечных показателей фильтрации к начальным составляют 0,89-0,94 и 1,01-1,08 для перепада давления и скорости фильтрации, соответственно, что вызвано дополнительным вытеснением остаточного керосина (нефти).

Для монобутилового эфира этиленгликоля ΔK_{6blm}^* характеризуется максимальными значениями среди рассмотренных гомологов как для модели №1 (13,5 %) (таблица 5.1, опыт 7; рис. 5.2), так и для модели №2 (6,3 %) (таблица 5.1, опыт 8; рис. 5.3).

Таким образом, наибольшую эффективность на обеих моделях показали пропиловый, бутиловый и амиловый эфиры этиленгликоля. Причем прирост «оценочного коэффициента вытеснения» углеводорода для модели № 1 в 1,6-2,4 раза выше, чем для модели № 2, что может быть объяснено низкой удерживающей способностью кварцевого песка по отношению к керосину.



a)







Рисунок 5.2 - Динамика изменения перепада давления в системе (а), скорости фильтрации (б) и «оценочного коэффициента нефтевытеснения» (в) при вытеснении керосина оторочкой 5,0 % Vnop из однородной насыщенной керосином модели (№1) пласта при 75 °С.



a)







Рисунок 5.3 - Динамика изменения перепада давления в системе (а), скорости фильтрации (б) и оценочного коэффициента «нефтевытеснения» (в) при вытеснении нефти оторочкой 5,0 % Vnop из однородной насыщенной нефтью модели (№2) пласта при 75 °С.
5.2 Оценка эффективности применения МАлкЭЭГ на основе анализа их физико - химических свойств

Согласно литературным данным, основным условием для эффективного вытеснения нефти является максимальное снижение значения межфазного натяжения на границе между технологическими и пластовыми жидкостями. Чем меньше значение межфазного натяжения на границе нефтевытесняющего состава с пластовыми жидкостями, тем эффективнее происходит доотмыв нефти, невытесненной или удерживаемой в порах после заводнения, а также нефти, адсорбированной на поверхности пород-коллекторов. Кроме того, чем ниже межфазное натяжение, тем легче деформируются капли нефти и увеличивается скорость их перемещения в пласте через сужения пор. За счет этого также происходит гидрофилизация поверхности породы и улучшение ее смачиваемости.

В связи с этим в работе дополнительно были проведены исследования межфазного натяжения в системе «додекан/вода» в присутствии различных концентраций МАлкЭЭГ (глава 3.3). Растворы МАлкЭЭГ готовили, учитывая преимущественную растворимость целлозольва в той или иной фазе. Для этого расчетное количество эфира вводили в воду или додекан. По результатам измерений были построены изотермы межфазного натяжения в координатах $\sigma = f(C)$. Значение σ для системы «додекан/вода» в отсутствии добавок составляет 29,8 мН/м.

Установлено, что с ростом содержания МАлкЭЭГ В системе «додекан/вода» происходит монотонное уменьшение величины межфазного натяжения. Минимальное снижение величины *σ* при низких концентрациях (C≤0,5 % масс.) обеспечивает добавка ММЭЭГ. Для систем, содержащих пропиловый И амиловый эфиры этиленгликоля, межфазное натяжение значительно ниже, чем для ММЭЭГ, но выше, чем для МБЭЭГ.

В этой связи представляет интерес сопоставление «оценочного коэффициента нефтевытеснения», коэффициента распределения и величины межфазного натяжения на границе «углеводород/вода». В таблице 5.2 приведены некоторые параметры фильтрационных экспериментов, соответствующие

значения коэффициента распределения и значения межфазного натяжения для систем «додекан/моноалкиловый эфир этиленгликоля/вода» при концентрации 0,5 % масс. (для МБЭЭГ дополнительно приведено значение *Кр* для раствора с концентрацией 75,0 %масс.).

В целом из полученных результатов следует, что наличие 3-х атомов углерода в алкильной группе наиболее является минимальным для обеспечения эффективного вытеснения нефти, что обусловлено промежуточной растворимостью таких эфиров в системе «углеводород/вода» в широком концентраций (коэффициенты распределния МПЭЭГ интервале для С концентрацией 0,5 и 5,0 %масс. равны, соответственно 1,01 и 2,07.

Таблица 5.2 – Осн	новные нефтевытесняющие характеристин	а МАлкЭЭГ
-------------------	---------------------------------------	-----------

Контролируемый	Моноалкиловый эфир гликоля				
параметр	ММЭЭГ	МЭЭЭГ	МПЭЭГ	МБЭЭГ	МАЭЭГ
К _р (0,5% масс., 75°С)	0,12	0,29	1,01	6,46	27,23
К _р (75,0 % масс., 75 °С)	*	*	*	1,29	*
σ, мН/м (0,5% масс.)	22,4	15,3	8,2	9,0	12,1
σ, мH/м (чист. в-ва)	1,4	1,3	1,2	0,8	1,1
ΔК _{выт} *, % (модель 1)	4,1	7,1	12,2	13,5	11,9
ΔК _{выт} *, % (модель 2)	2,5	3,5	5,1	6,3	5,2

* - значение не определено.

Межфазное натяжение для эфиров C_3 - C_5 также характеризуются значительно более низкими значениями, чем для ММЭЭГ и МЭЭЭГ. Прирост щценочного коэффициента вытеснения для метилового, этилового эфиров этиленгликоля также значительно ниже. Это объясняется тем, что метиловый и этиловый эфир имеют большую растворимость в воде, чем в нефти.

Ранее проведенные исследования показали, что при большем числе углеродных атомов в радикале эфира начинает превалировать его растворимость в нефтепродуктах и, как следствие, удерживание в объеме модели пласта. Амиловый эфир этиленгликоля достаточно эффективно вытесняет керосин при $T = 25^{\circ}$ С, но при этой температуре для концентрации 0,5 %масс. $K_p^{25^{\circ}C} = 1,91$, что

значительно ниже значения этого параметра при 75°С ($K_p^{75°C} = 27,23$). Это подтверждает предположение о том, что наиболее эффективным нефтевытесняющим реагентом должен быть эфир, имеющий в условиях проведения эксперимента значение $K_p^{i°C}$ близкое к единице, то есть, растворитель должен быть одинаково совместим с водой и углеводородом.

Моноамиловый эфир этиленгликоля при смешивании с водой образует микроэмульсию, эфиры с длиной алкильной группы от C_1 до C_4 обладают свойствами, так называемых, взаимных растворителей, т.е. в определенной степени растворимы как в воде, так и в органических растворителях. Очевидно, что определяющее влияние на растворимость моноалкиловых эфиров этиленгликоля в том или ином растворителе оказывает природа алкильной группы и число атомов углерода в ней.

На практике, моноалкиловые эфиры этиленгликоля, растворяясь в водной и нефтяной фазах, будут обеспечивать выравнивание скоростей движения этих фаз в поровом пространстве нефтяного пласта. При этом будет предположительно происходить вытеснение поршневого типа.

Заключение по 5 главе

1. Наименьшее снижение величины σ в исследованном диапазоне концентраций и минимальный прирост оценочного коэффициента «нефтевытеснения» обеспечивают добавки ММЭЭГ и МЭЭЭГ, которые характеризуются более высокой растворимостью в воде, чем в нефти.

2. Наиболее эффективным нефтевытесняющим реагентом должен быть эфир, имеющий в условиях проведения эксперимента значение $K_p^{i^{\circ C}}$ близкое к единице, то есть, растворитель должен быть одинаково совместим с водой и углеводородом.

3. Установлено, что наличие 3-х атомов углерода в алкильной группе наиболее является минимальным для обеспечения эффективного вытеснения нефти, что обусловлено промежуточной растворимостью таких эфиров в системе «углеводород/вода» в широком интервале концентраций

 Наибольшую эффективность показал монобутиловый эфир этиленгликоля, ΔК_{выт}* для которого характеризуется максимальными значениями среди рассмотренных гомологов как для модели №1, так и для модели №2.

Выводы

1. Определены коэффициенты распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля в системе «углеводород (гексан, додекан)/вода» при 25, 50 и 75 °C. Установлено, что при температуре 25 и 50 °C в области низких концентраций эфиры с алкильными радикалами $C_1 - C_4$ преимущественно находятся в водной фазе ($K_p < 1$), для амилового эфира превалирует растворимость в органической фазе ($K_p > 1$).

2. Построены тройные фазовые диаграммы для систем «додекан/эфир/вода» в присутствии монометилового, моноэтилового, монопропилового и монобутилового эфиров этиленгликоля, а также фазовые диаграммы для системы «гептан/эфир/вода» для моноамилового эфира этиленгликоля при 25, 50 и 75 °C. Для систем, содержащих монобутиловый и моноамиловый эфиры этиленгликоля установлено наличие зон гомогенности при 25, 50 и 75 °C.

3. Установлено, что добавки МАлкЭЭГ способствуют увеличению взаимной растворимости воды и гексана. Показано, что эфиры С1-С3 в системе «додекан/эфир/вода» преимущественно распределяются В водной фазе. этиленгликоля при температуре 75 °C Монопропиловый эфир обладает промежуточными свойствами. Монобутиловый эфир этиленгликоля в широком интервале концентраций хорошо растворим как в водной, так и углеводородной фазах. Моноамиловый эфир этиленгликоля характеризуется преимущественной растворимостью в углеводородах.

4. Построены изотермы адсорбции моноалкиловых эфиров этиленгликоля на поверхности искусственных и природных сорбентов; определены величины теплот адсорбции. Установлено, что в ряду $C_2 - C_5$ с ростом длины углеводородного радикала в молекуле эфира теплота адсорбции увеличивается для всех типов исследованных адсорбентов.

5. Установлено, что при вытеснении углеводородов из моделей нефтяного пласта с использованием моноалкиловых эфиров этиленгликоля наибольшую эффективность показал монобутиловый эфир этиленгликоля, отличающийся высокой растворимостью в водной и углеводородной фазах.

Список литературы

 Алтунина, Л.К. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений / Л.К.Алтунина // Успехи химии. - 2007. – Т. 76, № 10. -С. 1034-1052.

2. Газизов, А.А. Увеличение нефтеотдачи неоднородных пластов на поздней стадии разработки / А.А.Газизов. - М.: Недра-Бизнесцентр, 2002. - 639 с.

3. Ленченкова, Л.Е. Повышение эффективности выработки трудноизвлекаемых запасов нефти физико-химическими методами: дис. ...д-ра тех. наук: 25.00.17 / Ленченкова Любовь Евгеньевна. - Уфа, 2002. - 371 с.

4. Бурдынь, Г.А. Химия нефти, газа и пластовых вод / Г.А.Бурдынь, Ю.Б.Закс. - М.: Недра, 1975. - 216 с.

5. Киселев, К.В. Физические и химические процессы взаимодействия кислотных растворов с горной породой низкопродуктивных залежей нефти: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Киселев Константин Владимирович. – Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2004. - 145 с.

6. Шелепов, В. Вопросы интенсификации добычи нефти в полимиктовых высокоглинистых коллекторах [Электронный ресурс] / В.Шелепов, О.Зарипов [и др.] // Наука и техника. – 1999. – № 12. – Режим доступа: http://www.oilru.com/nr/67/435/.

7. Лебедева, Н.Н. Синтез и применение эфиров гликолей для интенсификации добычи нефти / Н.Н.Лебедева, В.В.Мазаев, Н.Ю.Третьяков // Журнал прикладной химии. - 2001. – №.8 (74). – С. 1376-1381.

 Мазаев, В.В. Газохроматографические исследования свойств полярных растворителей, используемых в процессах добычи нефти / В.В.Мазаев, Н.А.Лавренова, Н.Н.Томчук // Журнал физической химии. – 2007. – № 3 (81). – С. 447-451.

9. Смит, Ч.Р. Технология вторичных методов добычи нефти / Ч.Р.Смит. - М.: Недра, 1971. – 165 с.

10. Розен, А.М. В сб.: Экстракция / М.: Радиохимия, 1968. - Т. 10. - 273 с.

11. Коренман, И.М. Экстракция в анализе органических веществ /И.М.Коренман. - М.: Химия, 1977. - 200 с.

12. Федулов, И.Ф. Учебник физической химии /И.Ф.Федулов, В.А.Киреев. - М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. литературы, 1952. – 440 с.

13. Строение вещества. Термодинамика. / Под ред. К.С.Краснова. - М.: Высш. школа, 2001. - Т. 1. - 512 с.

14. Практикум по физической химии. / Под ред. С.В.Горбачева. - М.: Высш. школа, 1974. – 496 с.

 Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г.Касаткин. – М.: Гос. научно-техн. изд-во хим.литературы, 1973. - 754 с.

16. Березин, М.Б. Термохимия сольватации хлорофилла и родственных соединений / М.Б.Березин. – М.: Эдиториал УРСС, 2008. – 256с.

17. Лидин, Р.А. Общая и неорганическая химия в вопросах: Учебное пособие для вузов / Р.А.Лидин, Л.Ю.Аликберова, Г.П.Логинова. – М: Дрофа, 2004г. – 304 с.

 Шевченко, В.Б. Экстракция / В.Б.Шевченко, В.С.Смелов. - М.: Атомиздат, 1962. - № 2. – 58 с.

 Миронов, И.В. Перераспределение компонентов в двух или трехфазных экстракционных системах под действием стационарных градиентов температур / И.В.Миронов, Л.Д.Цвелодуб // Журнал физической химии. – 1999. – Т.73. - №1. – С. 33-36.

20. Коренман, Я.И. Экстракция фенолов / Я.И.Коренман. - Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973. - 216 с.

21. Суханов, П.Т. Экстракция ароматических сульфокислот бинарными смесями растворителей / П.Т.Суханов, Я.И.Коренман, А.С.Губин // Журнал физической химии. -2005. – Т.78, вып.3. – С.548.

22. Соловкин, А.С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий / А.С.Соловкин. - М.: Атомиздат, 1969. - 124 с.

23. Мокшина, Н.Я. Экстаркция аминокислот и витаминов / Н.Я.Мокшина. - Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. - 246 с.

24. Фомин, В.В. Экстракция хлорного железа дибутиловым эфиром из солянокислых растворов / В.В.Фомин, А.Ф.Моргунов // Журнал неорганической химии. - 1960. - Т. 5. - С. 233.

25. Коренман, Я.И. Коэффициенты распределения пуриновых алкалоидов в системах вода-сульфат аммония-алкилацетат-диалкилфталат / Я.И.Коренман, О.А.Кривошееева, Н.Я.Мокшина //Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, вып.12. – С. 1964-1967.

26. Коренман, И.М. Константы распределения органических веществ между двумя жидкими фазами / И.М.Коренман. - Горький: Волго-Вят. изд-во, 1979. - Вып. 5. - 71 с.

27. Коренман, Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений / Я.И.Коренман. - Воронеж: Изд-во Воронежского гос. университета, 1992. - 336 с.
28. Сафин, С.Г. Разработка составов для интенсификации нефтедобычи /

С.Г.Сафин, С.С.Сафин. - Архангельск: Изд-во Архангельского гос. тех. университета, 2005. – 120 с.

29. Donovan, Stephen F. Method for measuring the logarithm of the octanol-water partition coefficient by using short octadecyl-poly (vinyl alcohol) high-performance liquid chromatography columns / F.Stephen Donovan, Mark C.Pescatore // J. Chromatogr. A. – 2002. - 952. - N_{2} 1-2. - P. 47-61.

Березкин, В.Г. Хроматораспределительный метод / В.Г.Березкин,
 В.Д.Лощилова [и др.]. - М.: Наука, 1976. – 112 с.

31. Bui, H.H. Determination of vesicle – water partition coefficients by electrokinetic chromatography: study of temperature effect / H.H.Bui, M.G.Khaledi // Colloid and Interface Sci. – 2002. - 253. - № 2. - P. 397-401.

32. Вигдергауз, М.С. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ / М.С.Вигдергауз, Р.И.Измайлов. - М.: Наука, 1970. - С. 17.

33. Способ газохроматографического определения константы распределения и устройство для его осуществления: пат. 2227289 Рос.Федерации: МПК7 G 01 N 30/02 / Арыстанбекова С.А., Волынский А.Б. [и др.]; заявитель и

патентообладатель Открытое акционерное общество "Газпром". – N 2010120954/28; заявл. 24.05.10; опубл. 10.08.04.

34. Добрякова, И.Е. Коэффициенты распределения фенола между водой и углеводородами при 283- 328 К / И.Е.Добрякова, Ю.Г.Добряков // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77. - Вып. 11. - С. 1768-1771.

35. Сидорова, Л.В. Экстракция левулиновой кислоты из водных расворов органическими растворителями и их смесями / Л.В.Сидорова, И.А.Басченко, Н.Л.Егуткин // Тезисы докладов 13 Российской конференции по экстракции и Симпозиума «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ». - Москва. - 2004. - Ч. 2. - С. 62-63.

36. Хайдаров, Г.Г. Физическая природа поверхностного натяжения жидкости / Г.Г. Хайдаров, А.Г.Хайдаров, А.Ч.Машек // Вестн. С.-Петерб. ун-та. - 2011. - Сер. 4, вып. 1. - С. 3–8.

Зимон, А.Д. Коллоидная химия. Учебник для вузов / А.Д.Зимон,
Н.Ф.Лещенко. - М.: Химия, 1995. - 336 с.

Остроумов, С.А. Поверхностное натяжение водных растворов додецилсульфата натрия в присутствии водных растений / С.А.Остроумов, Е.В.Лазарева // Вода: технология и экология. – 2008. - № 3. - с. 57-60.

39. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С.Воюцкий. - М.: Химия, 1975. - 512 с.

40. Айвазов, Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции / Б.В.Айвазов. - М.: Высш. школа, 1973. – 208 с.

41. Герасимов, Я.И. Курс физической химии, Т.1 / Я.И.Герасимов, В.П.Древинг,
Е.Н.Еремин [и др.]. – М.: Изд-во Химия, 1964. – 624 с.

42. Семиохин, И.А. Физическая химия / И.А.Семиохин. - М.: Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.

43. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. - М.: Высш. шк., 1999. – 527 с.

44. Горшков, В.И. Основы физической химии. 3-е изд. / В.И.Горшков,И.А.Кузнецов. - М.: БИНОМ Лаборатория знаний, 2006. – 407 с.

45. Тарасенков, Д.Н. Равновесие в тройных расслаивающихся системах / Д.Н.Тарасенков, А.М.Авенариус. - М.:Изд-во Военно-воздушной академии, 1945. – 128 с.

46. Эткинс, П. Физическая химия, Т. 1 / П.Эткинс. - М.: Мир, 1980. – 580 с.

47. Синегубова, С.И. Равновесие жидкость- жидкость и критические явления в тройной системе вода - изопропиловый спирт - н-додекан в интервале 15-130 оС / С.И.Синегубова // Тезисы докладов международной конференции «Физикохимический анализ жидкофазных систем». – Саратов, 2003. - С. 130.

48. Филиппов, Ю.В. Физическая химия / Ю.В.Филиппов, М.П.Попович. - М.: Издво МГУ, 1980. – 400 с.

49. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии / С.Уэйлес. - М.: Мир, 1989. - Т. 1. - 302 с.

50. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г.Фролов. - М.: Химия, 1988. - 464 с.

51. Зеленина, К.Н. Газовая хроматография в медицине / К.Н.Зеленина // Соросовский Образовательный Журнал. - 1996. - № 11. - 20 с.

52. Балезин, С.А. Основы физической и коллоидной химии / С.А.Балезин, Б.В.Ерофеев, Н.И.Подобаев. - М.: Просвещение, 1975. – 398 с.

53. Dawidowicz, A.L. Mechanism of butanol adsorption from solution. 2. Further evidence of association importance / A.L.Dawidowicz, A.Patrykiejew, D.Wianowska // Langmuir. – 2001. - 17. - № 2. - P. 413-416.

54. Джайлс, Ч. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ./ Под ред. Г.Парфита, К.Рочестера. - М.: Мир, 1986. – 488 с., ил.

55. Hutchison Geoffrey, R. Адсорбция полярных молекул на молекулярной поверхности / R.Hutchison Geoffrey, A.Ratner Mark [et al] // Phys. Chem. B. – 2001. - 105. - № 15. - P. 2881-2884.

56. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С.Грег, К.Синг. - М.: Мир, 1984. – 310 с.

57. Большой энциклопедический словарь / Под ред. И.Л.Кнунянц. - М.: Большая Российская энциклопедия, 2000. – 792 с.

59. Вяхирев, Д.А. Руководство по газовой хроматографии / Д.А.Вяхирев, А.Ф. Шушунова. - М.: Высш. Школа, 1975. – 302 с.

60. Аймер, Р. Химия кремнезема / Р.Аймер. - М.: Мир, 1982. - Т.1. - С. 1-410.

61. Клименко, Н.А. Адсорбция неионогенных поверхностно-активных веществ в ассоциированном состоянии из водных растворов на полярных сорбентах / Н.А.Клименко, А.М.Когановский // Коллоидный журнал. – 1973. – Т.35. – С. 151-154.

62. Ларин, А.В. Адсорбция неионных ПАВ из воды и н-декана на оксидах кремния и алюминия / А.В.Ларин, Т.Ф.Свитова, Е.А.Фролова // Коллоидный журнал. – 1993. – Т.55. - №3. – С. 109-113.

63. Dawidowicz, A.L. Mechanism of butanol adsorption from solution. 1. Calorimetric measurements / A.L. Dawidowicz, A.Patrykiejew, D.Wianowska // Langmuir. – 2000, № 7 (16). - P. 3433-3440.

64. Золотов, Ю.А. Очень быстрое хроматографическое разделение / Ю.А.Золотов // Журнал аналитической химии. – 2002. – Т.57, №12. – С.1251.

65. Милюкин, М.В. Определение микроколичеств органических соединений в водах методами газовой хроматографии и хроматомасспектрометрии / М.В.Милюкин // Тезисы докладов всероссийской научно-практической конференции «Физико-химические основы пищевых и химических производств». – Воронеж. – 1996. - С. 99.

66. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. / Под ред. Никитина Ю.С. - М.: Изд-во Московского университета, 1990. – 256 с.

67. Киселев, А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В.Киселев. - М.: Высш. школа, 1986. – 360 с.

Киселев, А.В. Физико-химическое применение газовой хроматографии / А.В.
 Киселев. - М.: Химия, 1973. – 256 с.

69. Рощина, Т.М. Хроматография в физической химии / Т.М.Рощина // Соросовский Образовательный журнал. - 2000. - №8. - С. 39-46.

70. Рощина, Т.М. Адсорбционные явления и поверхность / Т.М.Рощина // Соросовский Образовательный журнал. - 1998. - №2. - С. 89-94.

71. Руководство по газовой хроматографии: В 2ч. / Под ред. Э.Лейбница, Х.Г.Штруппе. - М.: Мир, 1988. - Ч. 1. - 480 с.

72. Глазкова, С.В. Закономерности адсорбции органических соединений на фторированных углеродах / С.В.Глазкова, Т.М.Рощина, Н.К.Шония // Труды Х международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». – М.: ИФХЭ, 2006. – С. 300 – 304.

73. Бельчинская, Л.И. Исследование термодинамических характеристик модифицированного монтмориллонита газоадсорбционным методом / Л.И.Бельчинская, К.А.Козлов, А.В.Бондаренко [и др.] // Труды Х международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». – М.: ИФХЭ, 2006. – С. 257-264.

74. Прибылов, А.А. Определение адсорбционного объема по экспериментальным данным измерения адсорбции газов при высоких давлениях / А.А.Прибылов, Л.Г.Шеховцова, И.А.Калиникова [и др.] // Труды Х международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». – М.: ИФХЭ, 2006. – С. 242 – 246.

75. Сургучев, М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов / М.Л.Сургучев. - М.: Недра, 1985. – 215 с.

76. Киселев, К.В. Влияние воздействия гидрофобного состава при кислотных обработках ПЗП добывающих скважин / К.В.Киселев // Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений Западной Сибири: межвуз. сб. науч. тр. - Тюмень: Вектор Бук, 2003. - № 2. - С. 137-142.

77. Саттаров, М.М. Пути увеличения коэффициента нефтеотдачи / М.М.Саттаров, И.Х.Сабиров. - Уфа: Башкнигоиздат, 1969. – 104 с.

78. Бурдынь, Г.А. Методы увеличения нефтеотдачи пластов при заводнении / Г.А.Бурдынь, А.Т.Горбунов, Л.В.Лютин [и др.]. - М.: Недра, 1983. – 192 с.

79. Дегтярев, Н.М. Регулирование процесса повышения нефтеотдачи при вытеснении нефти из пласта сжатым газом / Н.М.Дегтярев, В.К.Артюхович,

Р.А.Багов // Повышение эффективности добычи нефти в сб. научных трудов. - Грозный. – 1984. - Вып. 40. - С. 29-37.

80. Грайфер, В.И. Газовое заводнение – радикальное средство значительного увеличения нефтеотдачи пластов / В.И.Грайфер, В.Д.Лысенко // Нефтепромысловое дело. - 2003. - № 7. -С. 22-25.

81. Тульбович, Б.И. Петрофизическое обеспечение эффективного извлечения углеводородов / Б.И. Тульбович. - М.:Недра, 1990. – 186 с.

82. Ибрагимов, Л.Х. Лабораторные исследования процесса обработки призабойной зоны пласта растворителями / Л.Х.Ибрагимов // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. - 1995. - № 3. - С. 56-58.

83. Горбанец, В.П. Экспериментальные исследования вытеснения остаточной нефти растворителями из обводненных пластов / В.П.Горбанец, А.И.Хазанаферов.
Изд-во НТС ЦНИИТЭНЕФТИ, 1964. - № 9. – 26 с.

84. Забродин, П.И. Вытеснение нефти из пласта растворителями / П.И.Забродин,
Н.Л.Раковский, М.Д.Розенберг. - М.: Недра, 1968. – 224 с.

85. Артемьев, В.Н. Восстановление продуктивности добывающих скважин воздейтвием на призабойную зону пласта нефтяными растворителями / В.Н.Артемьев, В.Р.Госсман, А.М.Потапов [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 1994. - №2.1. – С. 56-60.

 Мамедов, Т.М. Добыча нефти с применением углеводородных растворителей /Т.М.Мамедов. - М.: Недра,1984. – 152 с.

87. Мамедов, Т.М. Применение углеводородных растворителей в технологических процессах нефтедобычи / Т.М.Мамедов // Обзорная информация. Сер. Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ,1980. - 47 с.

88. Гусев, С.В. Эффективные углеводородные составы для смешивающегося вытеснения нефти / С.В.Гусев, В.В.Мазаев, Я.Г.Коваль // Основные направления научно-исследовательских работ в нефтяной промышленности Западной Сибири. - Сб. научных трудов. - Тюмень. - 1994. - С. 95-103.

89. Вигдег, Ј. Нагнетание растворителей в сочетании с тепловыми методами для добычи очень тяжелых нефтей / J.Burger, M.Robin // Proc. 11th World Petrol. Congr.
- London. – 1983. - Vol. 3. – Р. 251-260.

90. Кисиленко, Б.Е. Методы повышения нефтеотдачи залежей нефти повышенной вязкости на конечной стадии разработки / Б.Е.Кисиленко, Ф.А.Кеннави // Нефтяное хозяйство. - 1976. - № 8. - С. 31-34.

91. Ибрагимов, Г.З. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти / Г.З.Ибрагимов, К.С.Фазлутдинов, Н.И.Хисамутдинов. - М.: Недра, 1991. - 284 с.

92. Correa, A.C. Computation and interpretation miscible displacement performance in heterogeneous porous media / A.C.Correa // SPE Reservoir Engineering. – 1990. - Vol.
5. - № 1. - P. 69-78.

93. Гриценко, А.И Закачка жидких углеводородов в пласт для повышения нефтеконденсатоотдачи / А.И.Гриценко, Р.М.Тер-Саркисов [и др.] // Обзорная информация. Сер. Газовая промышленность. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – 1980. - Вып. 6. - С. 1-39.

94. Bette, S. Composional modeling of interfasial tension effects in miscible displacement processes / S.Bette, K.J.Hartman, R.F.Heinemann // J. Petroleum Science & Engineering. – 1991. - VII. - Vol. 6. - № 1. -P. 1-14.

95. Власов, Г.М. Синтез простых моноэфиров гликолей / Г.М.Власов,
А.И.Козюберда, Г.С.Титова [и др.] // Хим. пром-ть. - 1975. - № 3. – С. 21-27.

96. Glycols /Ed. by G.O.Curme, F.Johnson. - New York: Reinhold Publishing Corporation, 1953. – 389 p.

97. Дымент, О.Н. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / О.Н.Дымент, К.С.Казанский, А.М.Мирошников. - М.: Химия, 1976. – 376 с.

98. Михантьев, В. Б. Эфиры гликолей / В.Б.Михантьев, О.Н.Михантьева. -Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. – 180 с.

99. Bedrov, D Molecular dynamics of 1,2-dimethoxyethane. Water solutions / D Bedrov, O.Borodin D.Smith // J. Phys. Chem B., 1998. – V.102. – P. 9565-9570.

100. Smith, R. L. Review of glycol ether and glycol ether ester solvents used in the coating industry / R. L.Smith // Environmental Health Perspectives. - 1984. - №57. – P. 1-4.

101. Бедрик, Б.Г. Растворители и составы для очистки машин и механизмов /
Б.Г.Бедрик, П.В.Чулков, С.И.Калашников. - М.: Химия, 1989. – 176 с.

102. Мазаев, В.В. Применение органических растворителей для процессов смешивающегося вытеснения нефти / В.В.Мазаев, Н.Н.Лебедева, Н.Н.Лунева // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. - 2001. - № 1.- С. 49-50.

103. Мазаев, В.В. Адсорбция простых эфиров этиленгликоля на гидрофильном и гидрофобном носителях / В.В.Мазаев, Н.Н.Томчук, Н.А.Лавренова // Тезисы докладов X международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». – М.: ИФХЭ, 2006. – С. 183.

104. Мазаев, В.В. Влияние физико-химических свойств взаимных растворителей на процесс вытеснения нефти. / В.В.Мазаев, Н.Н.Томчук, Н.А.Лавренова [и др.] // Всероссийская конференция «Менделеевские чтения». - Сб. трудов. - Тюмень. - 2005. -С. 254-255.

105. Технологическая схема разработки Барсуковского месторождения. - Тюмень.– 1992. – Т. 1.

106. Краткая химическая энциклопедия. / Отв. ред. Кнунянц И. Л. - М.: Советская энциклопедия, 1967. - Т.5. – 1184 с.

107. Химический энциклопедический словарь. / Гл. ред. Кнунянц И. Л. - М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.

108. Мазаев, В.В. Влияние межфазного натяжения и константы распределения в системе вода – углеводород на нефтевытесняющие свойства спиртов / В.В.Мазаев, Н.Ю.Третьяков, Н.А.Лавренова [и др.] // Вестник ТюмГУ. - 2004. - № 3. - С. 55-59.

109. Komárek, K.Capillary gas chromatography of n-butyl and isobutyl-, n-amyl and isoamyl polyethylene glycol ethers and their derivatives / K.Komárek, P.Richter, J.Hoffmann // Journal of Chromatography A, 800. – 1998. - P. 305-315.

110. A.C. 1447809 CCCP. Способ получения моноаллиловых И эфиров / А.Л.Шабанов, монометаллиловых гликолей И.И.Исмиев, Л.М.Магеррамова [и др.]. - №4227724/31-04; заявл. 19.03.87; опубл. 30.12.88; бюл. № 48. – 3 c.

111. Мустафин, Г.Г. Исследование растворяющей способности побочных продуктов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности для обработки призабойной зоны скважины / Г.Г.Мустафин, О.П. Бородина, Л.Я.Винокурова [и др.] //Нефтепромысловое хозяйство месторождений Татарии. -Сб. трудов. - Бугульма. - 1979. - Вып. XLI. – С. 126-132.

112. Способ определения гидрофобизирующих свойств химреагентов: пат. 2183319 Рос.Федерации: МПК7 G 01 N 13/00, 27/26, 27/00 / Леонов В.В.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "ЮганскНИПИнефть". – N 2000118651/03; заявл. 12.07.00; опубл. 10.06.02.

113. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Пер. с англ. - М.: Мир, 1986. – 488 с.

114. Гордон, А. Спутник химика / А.Гордон, Р.Форд / Пер. с англ. - М.: Мир, 1976.
115. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А.
Золотова. - М.: Высш. школа, 2001. - 464 с.

116. Лурье, А.А. Хроматографические материалы / А.А.Лурье. - М.: Химия, 1978. - 440 с.

 117. ГОСТ 26450.2-85. Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации.
 118. РД 39-3-1273-85. Руководство по тестированию химических реагентов для обработки призабойной зоны пласта добывающих и нагнетательных скважин.

119. Аппаратура для исследования кернов. АКМ – Коллектор / Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – М.: МОПЗ НЕФТЕКИП, 1986.

120. СТП 0148070-012-91. Методика проведения лабораторных исследований по вытеснению нефти химреагентами. - Тюмень: СибНИИНП, 1986.

121. Кристиан, М. Увеличение продуктивности и приемистости скважин. Пер. с румынского / М.Кристиан, С.Сокол, А.Константинеску. - М.: Недра, 1985. 184 с.

122. Тульбович, Б.И. Коллекторские свойства и химия поверхности продуктивных пород / Б.И.Тульбович. - Пермь: Пермское книжное издательство, 1975. - С.138.

123. Томчук, Н.Н. Распределение спиртов С1-С8 в системе вода - додекан и адсорбция их на кремнеземе и природных носителях дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Наталия Николаевна Томчук. – Тюмень, 2007. – 148 с.

124. Тульбович, Б.И. Методы изучения пород – коллекторов нефти и газа /
Б.И.Тульбович. - М.: Недра, 1979. – 199 с.

125. Бурмистров, А.Г. Применение метанола для борьбы с гидратами при водопроявлении скважин / А.Г.Бурмистров, Б.В.Сперанский, Е.И.Черников // Особенности разработки и эксплуатации газовых месторождений прикаспийской впадины. - Сб. научных трудов. – М. - 1994. - С. 86-94.