

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО–ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 665.6.03.541.43

Хакимов Донёржон Равшан Ўғли

**Нефтни қазиб чиқаришни жадаллаштириш учун самарали реагентлар
танлаш ва тадқиқ қилиш**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Специальность: 5A522402 – Химическая технология органических веществ

Научный руководитель:
к.т.н., доц. Солихова О.А.

ТАШКЕНТ - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

ГЛАВА 1. Современные проблемы синтеза многофункциональных высокомолекулярных реагентов (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Синтез катионных поверхностно-активных веществ

1.2. Синтез анионных поверхностно-активных веществ

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Исходные реагенты, сырье, полупродукты и материалы

2.1.1. Характеристика исходного сырья и полупродуктов

2.1.2. Характеристика высокомолекулярных реагентов

2.1.3. Синтез сульфо-и аминотетилированных производных модифицированного полиакриламида

2.1.4. Кислотный гидролиз модифицированного полиакриламида

2.1.5. Щелочной гидролиз модифицированного полиакриламида

2.2. Методы исследования

2.2.1. Определение адсорбции высокомолекулярных веществ ПЭО, МПАА, ПАГ-1,2, ПВБТАХ, ПДМПС, ПДМАМА

2.2.2. Определение электрофоретической подвижности частиц методом микроэлектрофореза

ГЛАВА III ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Абсорбционные и электроповерхностные свойства полученных продуктов

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1.6. Технология непрерывного способа получения сульфо- и аминотетилированных производных модифицированного полиакриламида

Выводы

Список литературы

Приложение

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Для обеспечения высокого уровня и темпов роста добычи нефти в Узбекистане, наряду с открытием и введением в разработку новых месторождений особое внимание уделяется проблеме максимально возможного повышения степени доизвлечения нефти из истощенных месторождений. За последние 10 лет 75 % открытых месторождений обладают аномально-сложными свойствами нефти, которые выражаются в высоком содержании асфальтенов, парафинов, смолистых веществ и различных минеральных солей, что обуславливает их высокую вязкопластичность и структурно-механические свойства. Поэтому в настоящее время более 80% добычи нефти в мире и у нас в стране извлекается из месторождений методом заводнения.

Заводнение нефтяных залежей – это освоенный промышленностью метод разработки нефтяных месторождений, применяющийся в широких масштабах во всех нефтедобывающих странах. Однако, даже при этом, выработка пласта остается все еще низкой. Нефтеотдача в среднем по республике не превышает 30 – 50 %. Несмотря на сравнительно небольшой срок начала разработки, многие нефтяные месторождения уже вступили в позднюю стадию, обводненность добываемой из них нефти превышает 90%. Сегодня достигнута максимальная возможность добычи нефти с помощью традиционной технологии заводнения, которая из-за низкой нефтевытесняющей способности воды, а также из-за ограниченности ее ресурсов в нашем регионе, признана малоэффективной и расточительной.

Большие резервы увеличения нефтеотдачи скрыты в использовании физико-химических методов воздействия на нефтяные пласты, в частности, введением в продуктивные пласты различного рода химических реагентов. Наиболее перспективными из них являются высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ВМ ПАВ) и полиэлектролиты (ПЭ), Однако ассортимент ВМ ПАВ и ПЭ до последнего времени все еще остается крайне ограниченным, а научные основы их синтеза с заранее заданной

структурой и эффективное использование все еще недостаточно разработаны. Проблема усугубляется еще и тем, что практически каждое нефтяное месторождение, обладающее своеобразной спецификой, нуждается в индивидуальном выборе нефтевытесняющих ВМ ПАВ и ПЭ.

Степень изученности проблемы. Систематические исследования в области интенсификации нефтеотдачи истощенных продуктивных пластов различными способами проводятся учеными Республики. Наиболее перспективным из них является исследование физико-химических методов воздействия на пласт, в частности, введением в продуктивные пласты различного ряда химических реагентов. Однако ассортимент химических реагентов до последнего времени все еще остается ограниченным, а научные основы синтеза с заранее заданной структурой и эффективностью использования разработаны недостаточно.

Цель исследования. Целью данной работы является разработка технологии и изучения свойств многофункциональных реагентов, а также используемых для интенсификации процесса нефтеотдачи продуктивных пластов в осложненных геолого-физических условиях Узбекистана.

Задачи исследования:

- синтез водорастворимых и водозагущающих высокомолекулярных катионизированных и анионизированных полимерных материалов, полученных из модифицированного полиакриламида (МПАА) и полиакрилнитрила (ПАН), которые используются для интенсификации нефтеотдачи продуктивного пласта;

- определение качественных и количественных соотношений адсорбционно-активных функциональных групп в полученных из гидролизированных (ПАН и МПАА) поликомплексов, способных противостоять термо-солевой агрессии;

- исследование синергетических эффектов в бинарных дисперсиях полимерных структурообразователей, их эмульгирующего и деэмульгирующего действия;

Методы исследований. В работе использованы современные физико-химические методы исследования, такие как электронная микроскопия, потенциометрические и кондуктометрические анализы, микроэлектрофорез, вискозиметрия, которые подтверждают достоверность полученных результатов исследований.

Научная новизна: Впервые проведены систематические исследования по разработке высокоэффективных реагентов – поликомплексов, полученных на основе гидролизованного ПАН и МПАА – интенсификаторов нефтеотдачи продуктивного пласта для месторождений Узбекистана.

Разработана непрерывная технология получения анионизированных и катионизированных ВМ ПАВ из МПАА.

Установлены кинетические закономерности адсорбции синтезированных ВМ ПАВ на поверхности частиц минералов из водных и водно-солевых растворов.

Установлен механизм адсорбции полученных ионогенных и неионогенных ВМ ПАВ и их смесей с электролитами на поверхности минералов и оптимизированы эффективные концентрации соле- и термостойких ВМ ПАВ.

Разработана технология получения термо- и солестойких поликомплексов, полученных на основе гидролизованного ПАН и акрилатов.

Научная и практическая значимость результатов исследования:

Практическое использование синтезированных продуктов в предлагаемой работе позволит достичь следующих важных преимуществ над известными аналогами:

- возможность повысить технологические характеристики и расширить ассортимент реагентов для нефтевытеснения и водоизоляции за счет целенаправленного сочетания и подбора комплексообразующих компонентов;

- существенно снизить себестоимость и расширить источники сырья для получения реагента путем тонкого варьирования соотношения ценного и дефицитного компонента с дешевым и доступным.

Апробация работы. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на республиканской научно-технической конференции:

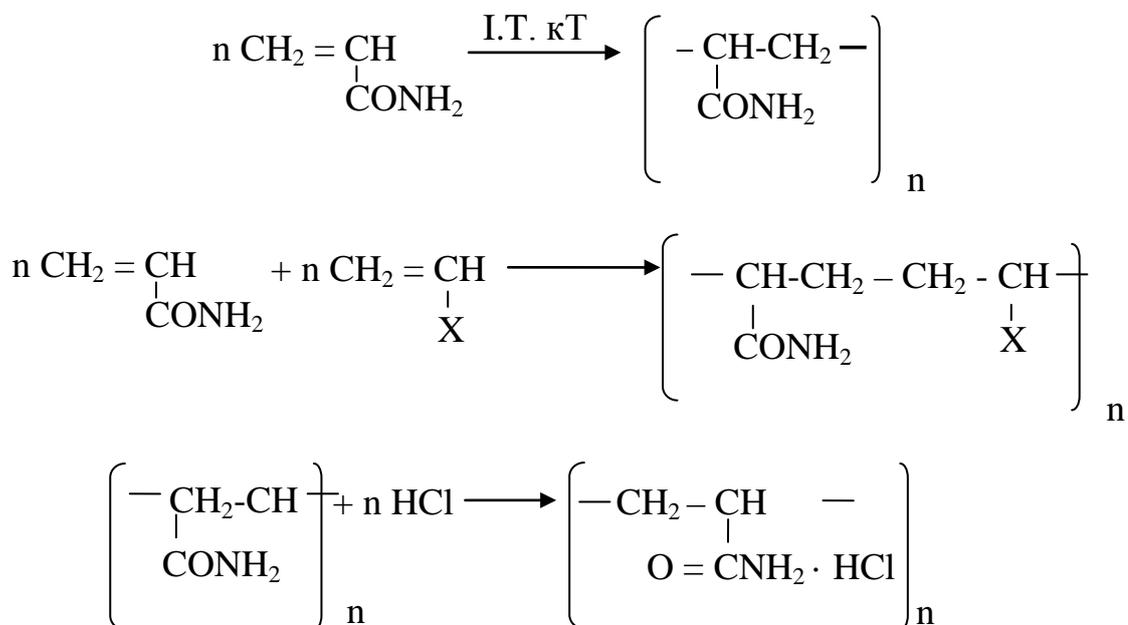
Опубликованность результатов. По теме магистерской диссертации опубликованы 2 тезисов докладов на различных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на ___ странице компьютерного текста, иллюстрирована ___ рисунком, ___ таблицами. Диссертация состоит из введения, __ глав, выводов, списка литературы, из содержащего ____ наименований и приложений.

ГЛАВА 1. Современные проблемы синтеза многофункциональных высокомолекулярных реагентов (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Синтез катионных поверхностно-активных веществ

Среди промышленных ВРП как по практическому применению, так и по объему производства ведущее место занимает полиакриламид (ПАА). Это обусловлено его невысокой стоимостью, низкой токсичностью, достаточно высокой эффективностью во многих процессах нефтедобывающей промышленности. Акриламид легко полимеризуется и сополимеризуется с большинством виниловых мономеров, что дает возможность получать ВРП различной природы с заданными свойствами.



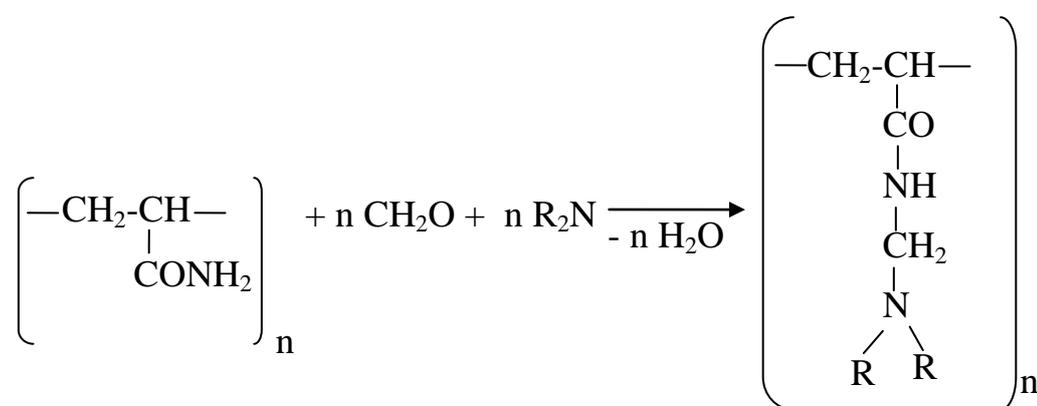
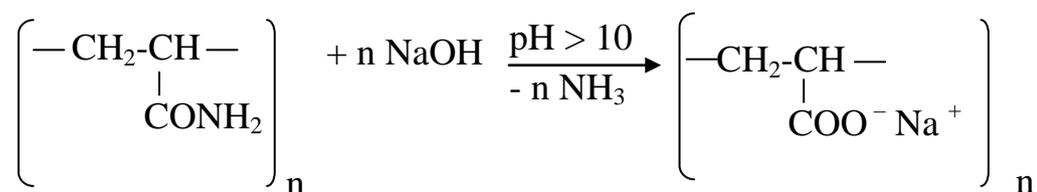
Реакционноспособная амидная группа ПАА позволяет осуществить ряд полимераналогичных реакций, в результате которых получают деэмульгаторы как анионного так и катионного типов. Несложная технология синтеза обуславливает определенный интерес к акриламиду и полимерам на его основе.

В промышленности ПАА с $M=10^6-10^7$ получают радикальной полимеризацией водных или водно-спиртовых растворов акриламида.

В зависимости от способа полимеризации конечный продукт может быть получен в виде 8 % геля либо твердого продукта [10-12].

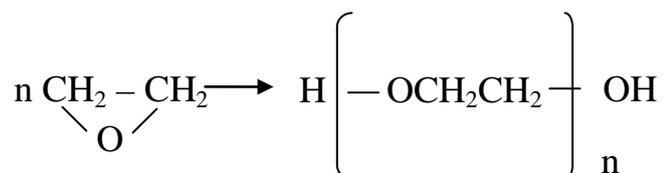
Как правило, промышленные образцы ПАА содержат 3-6 % аммонийной соли акриловой кислоты, образующейся в результате частичного омыления акрилонитрила серной кислотой. В работе [10] детально рассмотрены технология получения, очистки ПАА, обсуждены условия хранения и пути его использования. Известно, что водные растворы ПАА имеют большую вязкость, которая возрастает с ростом молекулярной массы полимера. В интервале рН 1 до 10 ПАА ведет себя как неионогенный ВРП. При рН>10 происходит интенсивный гидролиз амидной группы до карбоксильной. Макромолекулы ПАА уже в разбавленных растворах (С=0,01 %) склонны к образованию ассоциатов различного строения. По этой причине при хранении водных растворов ПАА могут образовываться нерастворимые осадки. Наличие в цепях полимера амидных и карбоксильных групп приводит к их межмолекулярному взаимодействию путем образования между ними водородных связей [11-16].

Незамещенная амидная группа ПАА легко подвергается химическим превращениям. Путем ее омыления щелочью получают анионные ВРП, а по реакции Манниха – ВРП катионного типа.

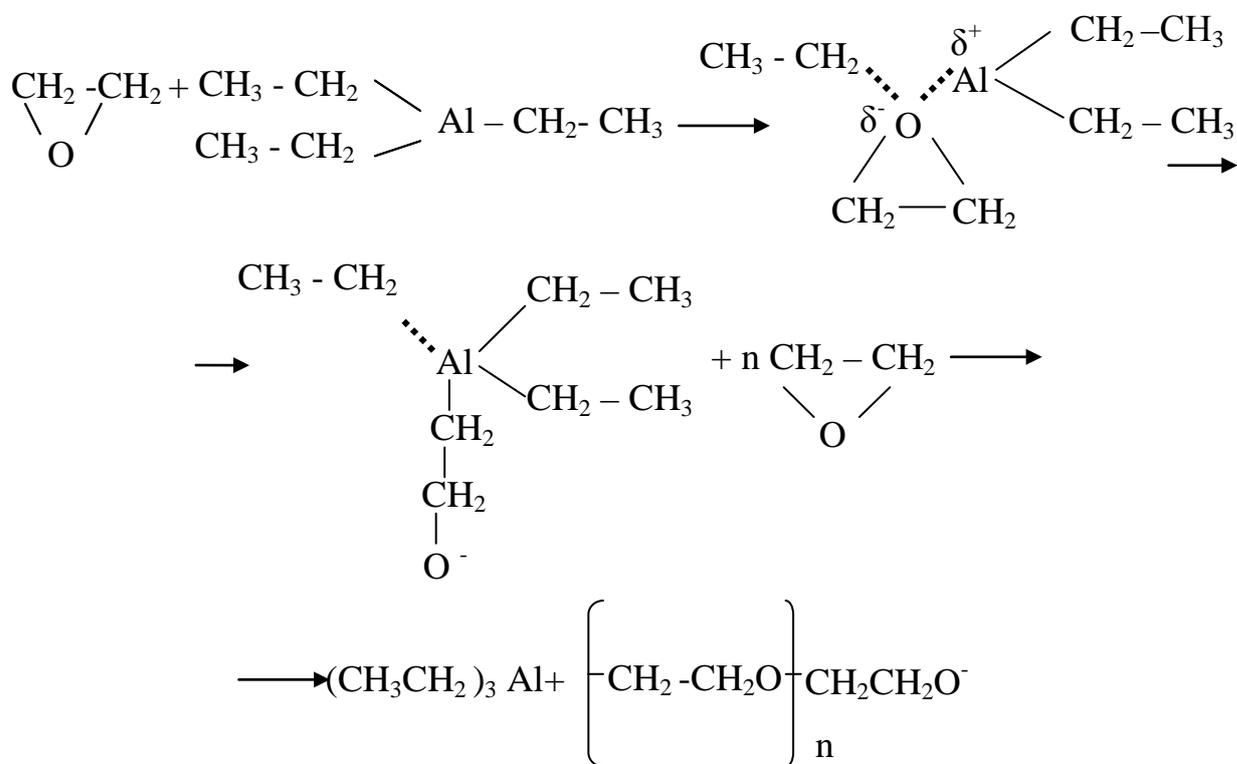


За рубежом выпускается большое количество ВРП на основе полиакриламида: Сепараны и Суперфлоки (США), магнифлоки (Великобритания), Праестолы и Седипуры (ФРГ) и другие.

Среди водорастворимых гетероцепных кислородсодержащих полимеров наибольшее практическое значение имеет полиэтиленоксид (ПЭО). Его интенсивное использование начинается с 50^х годов, когда удалось создать технологию и синтезировать высокомолекулярные образцы полимера. ПЭО – кристаллический водорастворимый полимер (смешивается с водой в любых соотношениях) общей формулы: $H-(-OCH_2CH_2-)_n-OH$.



В отличие от виниловых карбоцепных полимеров, его получают в широком интервале молекулярных масс—от олигомеров (полиэтиленгликоли) до высокополимеров с молекулярной массой несколько миллионов. Последние получают методом ионно-координационной полимеризации этилен оксида в присутствии алюминиоорганических катализаторов.



При температуре около 100° C полимер осаждается из водного раствора в виде помутнения или геля.

При работе с ПЭО следует помнить, что, как большинство полиэфиров, его растворы склонны к окислению и деструкции полимерной цепи. Это проявляется в снижении вязкости растворов при хранении. Кислоты, следы тяжелых металлов, окислители ускоряют эти процессы. Окисление ПЭО происходит через образование гидропероксидных соединений, разложение которых вызывает разрыв цепи полимера. Для предотвращения нежелательных процессов деструкции применяют стабилизаторы – антиоксиданты: пиперазины, меркаптобензимидазол, йодид калия. Деструкция полимерных цепей ПЭО наблюдается и в случае интенсивного перемешивания его растворов, о чем следует помнить как при приготовлении, так и использовании растворов этого деэмульгатора.

Важное преимущество ПЭО как неионогенного деэмульгатора заключается в отсутствии заметной зависимости его деэмульгирующей способности от pH раствора и знака заряда частиц горных пород. Обычно, деэмульгирующее действие ПЭО возрастает с увеличением степени полимеризации образца. ПЭО применяется в качестве деэмульгатора для интенсификации нефтеотдачи продуктивного пласта.

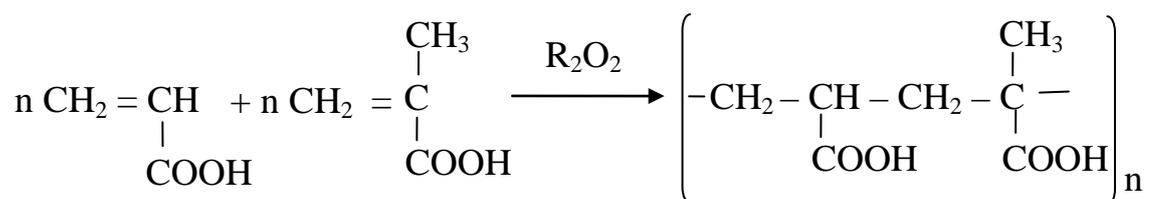
Особенностью ПЭО является его способность образовывать легко разрушаемые при перемешивании в нефтесодержащих системах агрегаты вследствие слабой адсорбции макромолекул на поверхности горных пород.

1.2. Синтез анионных поверхностно-активных веществ

К анионным деэмульгаторам относится ВРП, содержащие карбоксильные, сульфатные и фосфатные группы. В зависимости от константы диссоциации ионогенных групп различают сильно кислотные ($-SO_3H$, $-O-PO(OH)_2$) и слабокислотные ($COOH$ -группы) полианиониты. Типичными слабыми поликислотами являются полиакриловая (ПАК), полиметакриловая (ПМАК), альгиновая и другие кислоты. Сильные поликислоты – это полиэтиленсульфоукислоты, полистиролсульфоукислоты, гепарин и др.

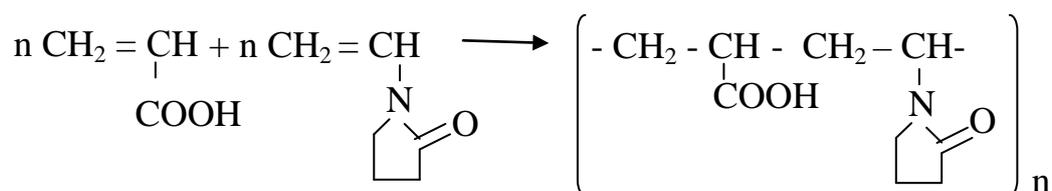
ВРП и сополимеры на основе акриловой и метакриловой кислот представляют обширный класс полиэлектролитов (ПЭ), применяющихся для регулирования физико-химических свойств суспензий. Отрицательно заряженные карбоксильные группы макромолекул обуславливают высокие сорбционные и адгезионные характеристики этого класса ВМ ПАВ.

В промышленности ПАК и ПМАК получают полимеризацией акриловой и метакриловой кислот и их солей в присутствии пероксидных инициаторов.

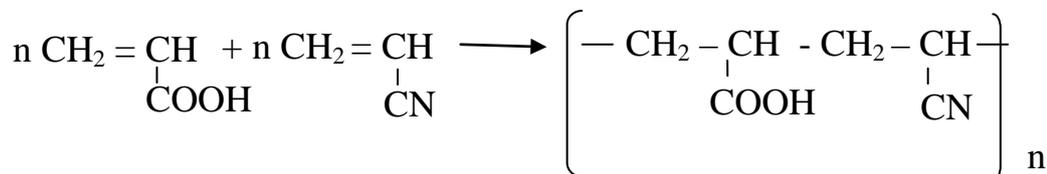


При их полимеризации в воде в присутствии персульфата калия образуется ПАК и (ПМАК), молекулярная масса которой достигает $3 \cdot 10^5$, тогда как в диоксане, в присутствии бензоилпероксида, молекулярная масса (М) образующихся поликислот не превышает $3 \cdot 10^4$. Способность акриловых кислот легко сополимеризоваться с другими непредельными соединениями позволяет осуществлять технологию направленного синтеза ПЭ с определенными функциональными группами, придающими сополимерам ценные эксплуатационные качества. В настоящее время начали получать высоконабухающие в водной среде полимеры – гидрогели.

Сополимеризацией с неионогенными мономерами – акриламидом (АА), N-винилпирролидином (N-ВП) – удается добиться увеличения сополимеров, что особенно важно при синтезе деэмульгаторов, эффективность которых растет с увеличением молекулярной массы.



Использование дешевых мономеров типа акриламида и акрилонитрила удешевляет конечный продукт. В промышленных условиях технология сополимеризации акриловых кислот с другими виниловыми мономерами чаще всего проводят методами суспензионной и эмульсионной полимеризацией.



Водорастворимые анионные сополимеры на основе акриловой и метакриловой кислот получают как водорастворимыми мономерами – акриламидом, N–винилпирролидином, так и нерастворимыми в воде мономерами – акрилонитрилом, и эфирами акриловых кислот.

ПАК и ПМАК образуют вязкие растворы в воде и ряде других растворителей. С увеличением M полимеров возрастает вязкость их растворов и снижается растворимость. По химическим свойствам полимерные акриловые кислоты подобны многоосновным предельным кислотам. Среднее значение рK_a ПАК в водном растворе составляет 6,4. Макромолекулы ПАК и ПМАК склонны к значительным конформационным изменениям благодаря гибкости цепи и большой плотности зарядов в ионизированном состоянии. Степень диссоциации карбоксильных групп возрастает по мере их нейтрализации щелочью, что приводит к увеличению размеров макромолекулярного клубка в растворе за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных групп. По этой причине ПАК и ПМАК как деэмульгаторы наиболее эффективны при рН > 7,0 и степени нейтрализации карбоксильных групп щелочью на 30-40 %.

За рубежом выпускаются слабокислотные анионные деэмульгаторы на основе Аэрофлок (США) и другие [17-20].

В нашей республике распространены технология получения слабокислотных полианионитов, в первую очередь на основе полиакриламида и полиакрилонитрила путем щелочного гидролиза.

Механизм омыления полиакрилонитрила (ПАН) включает ряд последовательных стадий, приводящих к образованию амидных, карбоксильных групп, частично нафтиридиновых циклов. Бейсенбаевым [17] показано, что омылением ПАН в водноспиртовой среде можно получить полианионитов в виде порошка более удобной товарной форме, чем гели и гидрогели. Варьированием условий омыления ПАН получают полианиониты с различной степенью гидролиза, известное под маркой ВРП серии «К». Они находят широкое применение в качестве регуляторов – стабилизаторов глинистых растворов в технологии бурения, нефтедобыче и др. [20-23].

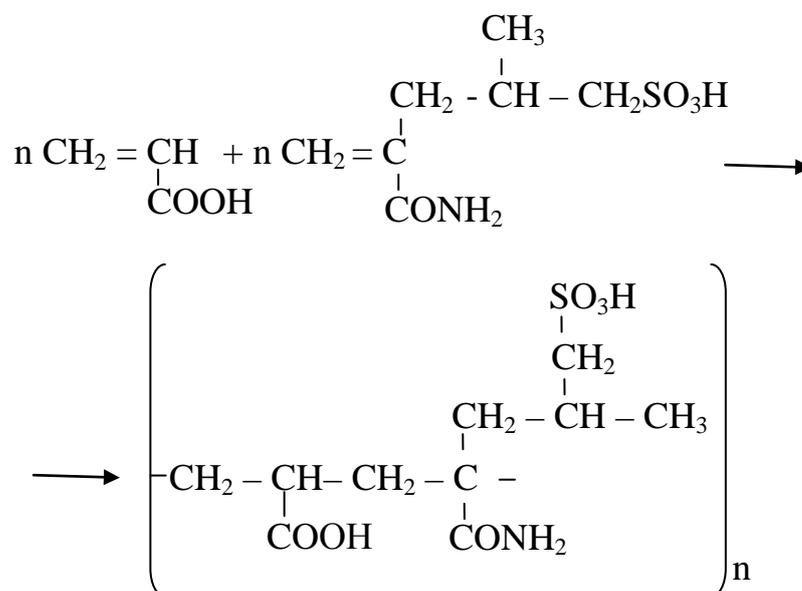
В технологии получения анионных деэмульгаторов используется реакция гидролиза незамещенной амидной группы ПАА. Степень гидролиза ПАА зависит от концентрации щелочи, продолжительности реакции и температуры. Скорость гидролиза ПАА резко снижается при 40 % степени превращения амидных групп [24]. Достичь 100 % степени гидролиза не удастся даже в жестких условиях. При этом происходит резкое снижение M в результате деструкции полимерной цепи. Экспериментальные исследования показали, что наивысшей деэмульгирующей активностью обладают образцы ПАА со степенью гидролиза функциональных групп около 30 % [25,26].

Образовавшиеся в результате гидролиза карбоксильные группы за счет отталкивания одноименных зарядов приводят к увеличению размеров полимерного клубка, о чем свидетельствует увеличение вязкости водных растворов. Это в свою очередь способствует росту деэмульгирующей способности ВРП. Последняя зависит также от гетерогенности продуктов, образующихся при различных условиях гидролиза [26-29].

В вышеуказанных технологиях недостатками слабокислотных анионных деэмульгаторов являются сильная зависимость их от ионизации, рН среды и склонность образованию с ионами многозарядных металлов нерастворимых осадков. С особой остротой они проявляются в процессах нефтewытеснения из скважин и интенсификации процесса при бурении глинистых пород. Перечисленные трудности удастся преодолеть при использовании

сильнокислотных полианионитов, остающихся в диссоциированном состоянии в широком интервале значений pH среды [30-33].

В последние годы привлекает внимание относительно недорогой, гидролитически устойчивый, легкополимеризующейся и сополимеризующийся мономер – 2-акриламид-2-метилпропансульфо кислота (АМПС), выпускающаяся с 1991 г. фирмой Lubrucal Corp. (США). С использованием АМПС и ряда виниловых мономеров (акриловой кислоты, акриламида, акрилонитрила и др.)

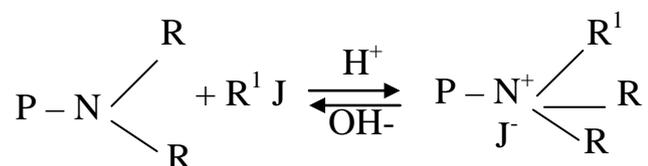


Синтезирована большая группа высокомолекулярных сильнокислотных полианионитов, устойчивых в растворах, содержащих ионы Ca^{2+} , в широком интервале значений pH среды. Была продемонстрирована высокая деэмульгирующая способность сополимеров на основе АМПС по сравнению со слабокислотными полианионитами на основе ПАВ и ПАА в процессах интенсификации нефтеотдачи и бурении [34-36].

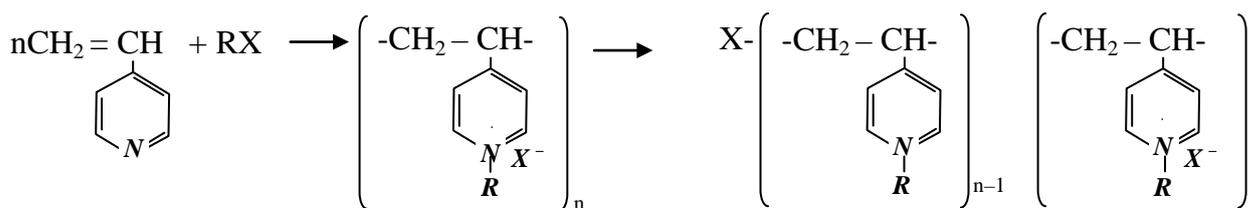
Получила распространение технология синтеза сильнокислотных полианионитов, основанных на полимераналогичных превращениях полистирола, ПАА и других полимеров. Реакция ПАА с формалином в водной среде при pH 10 – 10,5 с последующей обработкой бисульфитом натрия приводит к образованию частично сульфированного ПАА. Как правило, при сульфировании ПАА протекает побочный щелочной гидролиз

электростатического взаимодействия хорошо адсорбируются на отрицательно заряженных поверхностях минералов горных пород.

Поликатиониты, как было уже отмечено, в зависимости от химического состава подразделяются на сильно и слабоосновные. К слабоосновным деэмульгаторам относятся ВРП, содержащие в цепи первичные, вторичные и третичные атомы азота, способные протонироваться в водных растворах: поливиниламин, полиэтиленамин, поливинилпиридины и др. Их заряд определяется константой диссоциации ионогенных групп и сильно зависит от рН среды. Сильные полиоснования чаще всего получают исчерпывающим алкилированием атомов азота слабоосновных поликатионитов:



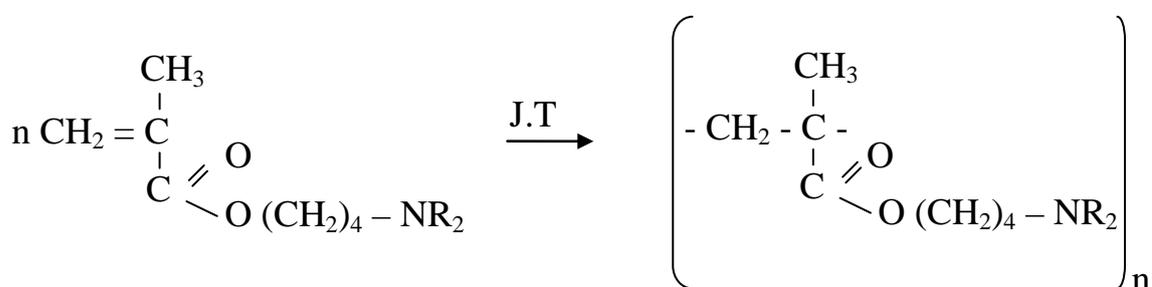
К ним относятся четвертичные соли винилпиридинов, аминоэтиловых эфиров АК и МАК, ионены и другие ониевые полимеры, содержащие в основной цепи четвертичные атомы азота или фосфора, третичные атомы серы.



Поликатиониты получают полимеризацией катионных мономеров, поликонденсацией реакционно-способных соединений, а также путем полимераналогичных превращений ВМС. Наиболее распространенная технология получения слабоосновных поликатионитов – радикальная полимеризация виниловых мономеров [52-56]. Для крупнотоннажного производства таких полимеров наиболее широко применяются два типа виниловых мономеров: амино – алкиловые эфиры ак и мак и винилпиридины – 2-винилпиридин, 4-винилпиридин и 2-метил-5-винилпиридин [53]. В

промышленных условиях поливинилпиридины получают полимеризацией мономеров в органических растворителях, либо полимеризацией водных растворов солевых форм мономеров в присутствии пероксидных инициаторов.

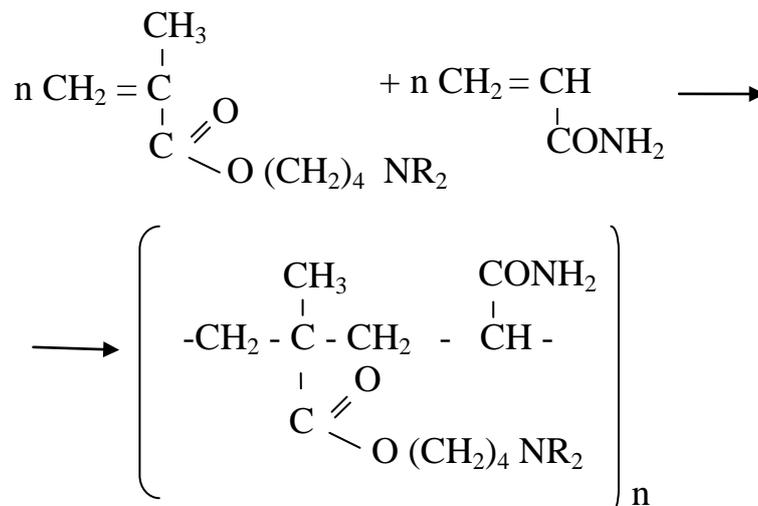
Другим практически важным классом мономеров со слабоосновными функциональными группами являются сложные эфиры α,β -ненасыщенных кислот и амиды акриловой, метакриловой, фумаровой, итаконовой кислот, акриламиды, метакриламиды содержащие в алкоксиле аминогруппы, отвечающие общей формуле: $CH_2=CR^l-COZA-NR_2$, где $R^l = -H, -CH_3$; $R = -CH_3, -C_2H_5$; $A = -(CH_2)_n$; $n = 2-4$; $Z = -O, -NH$. Из большого числа аминоэтиловых эфиров непредельных кислот и амидов наибольшее распространение получили трет – аминоалкиловые эфиры АК и МАК, получаемые переэтерификацией низших эфиров акриловых кислот аминспиртами [54-60]. Наиболее доступными и часто употребляемыми являются диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА) и диэтиламиноэтилметакрилат (ДЭАЭМА) и соответствующие метакриламиды.



Эти момеры легко полимеризуются и сополимеризуются методом радикальной полимеризации в воде и органических растворителях, суспензионной полимеризацией в водноорганических смесях, а также эмульсионной полимеризацией, когда они могут быть получены в виде латексов [55, 56].

Полимеры и сополимеры на основе аминоакриловых эфиров МАК и АК находят широкое применение в качестве деэмульгаторов в нефтедобывающей промышленности. Для этих целей поликатиониты чаще

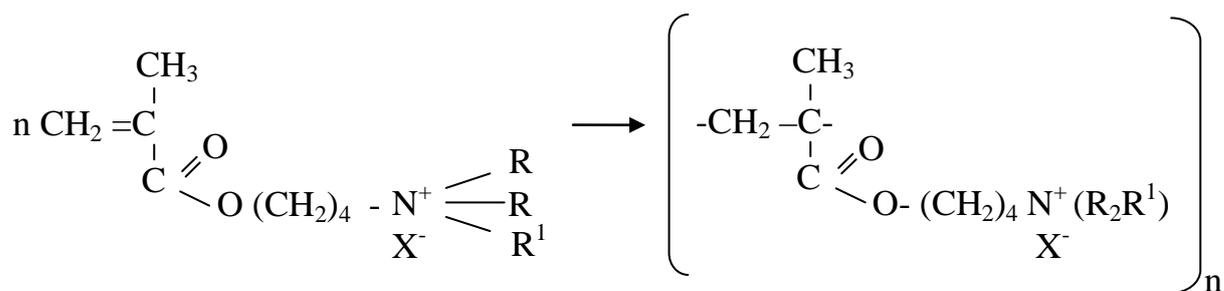
всего получают сополимеризацией ДЭАМА (или ДМАЭМА) и гидрофильных мономеров – акриламида, N-винилпирролидона и др.



Сравнительно небольшое введение катионных звеньев в макромолекулы неионогенных деэмульгаторов существенно улучшают их деэмульгирующие характеристики. Недостатком поликатионитов на основе аминоэтиловых эфиров АК или МАК является их склонность к гидролизу при $\text{pH} > 10$ [57].

Ценными эксплуатационными характеристиками обладают сильноосновные аммониевые поликатиониты, находящиеся в диссоциированном состоянии в широком интервале значений pH . Их получают полимеризацией соответствующих солей алкилированием слабоосновных поликатионитов алкилгалогенидами, диметилсульфатом, бензилхлоридом и другими алкилирующими агентами [61].

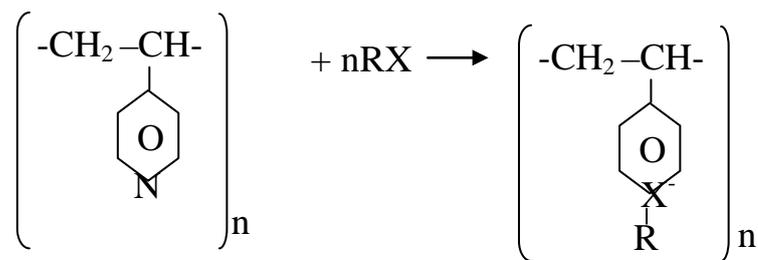
Четвертичные соли ДЭАЭМА других аминоалкиловых эфиров и амидов легко сополимеризуются [58,59]. Получаемые на их основе гомо- и сополимеров можно легко регулировать гидрофобно – гидрофильный баланс макромолекул путем алкилирования алкилгалогенидами с различной длиной углеводородной цепи и возможность таким путем регулировать их поверхностно – активные свойства, в том числе создавать деэмульгаторы или селективные деэмульгаторы.



Поликатиониты этого класса, с достаточно выраженной поверхностной – активностью на границе раздела раствор – воздух, относятся к классу полимыл. Они находят широкое применение в качестве деэмульгаторов для очистки вод загрязненных нефтью, маслами и другими неполярными жидкостями [62]. Часто введение гидрофобных групп заметно повышает деэмульгирующие свойства поликатионитов на основе четвертичных солей ДЭАЭМА/АА, причем алкилированный бутилбромидом, заметно превосходит неалкилированный образец при деэмульгировании загрязненных нефтью пластовых вод. Аналогичные данные получены для сильноосновных поливинилпиридинов. Как правило, наиболее эффективными деэмульгаторами являются образцы, степень алкилирования которых составляет 30-40 %.

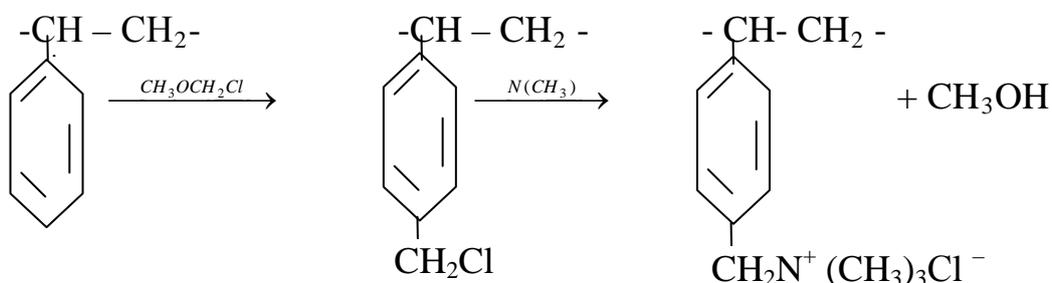
Синтез водорастворимых сильноосновных поликатионитов на основе четвертичных солей аминоалкилакрилатов и винилпиридинов осуществляется спонтанной полимеризацией в концентрированных водных растворах; радикальной полимеризацией в водно-спиртовых растворах; получением в одну стадию пиридиновых солей и их последующей полимеризацией, алкилированием полиоснований алкилирующими агентами.

Ряд практически важных слабоосновных и сильноосновных поликатионитов получают методами полимераналогичных превращений полистирола, полиакриламида, полиэпоксидов. Для этих целей применяют следующие реакции:



Взаимодействие вторичных и третичных аминов с алкилирующими агентами, приводящие к образованию третичных и четвертичных аминогрупп (реакция Меншуткина); модификация незамещенных полиамидов путем их диалкиламинометилирования (реакции Манниха); расщепление полиамидов гипохлоритом натрия (реакция Гофмана). Преимущества этой технологии синтеза: возможность утилизации ряда отходов переработки ВМС, сравнительно недорогое сырье и несложная технология [63].

Распространенным промышленным способом синтеза ВРП является хлорметилирование полистирола в органическом растворителе избытком монохлорметилового эфира при 30-60°C с последующим аминированием по реакции Меншуткина. Степень превращения на этой стадии 75-95 % [12].



Получаемые поликатионы отличаются нерегулярным строением полимерной цепи, что связано с невысокой степенью хлорметилирования и аминирования полистирола. Простейший представитель слабоосновных полиаминов – поливинилинамин – можно получить по реакции Гофмана разложением ПАА (и других амидов) гипохлоритом натрия:



Модификация полиакриламида по реакции Гофмана удобный метод получения поливиниламина [13]. Максимальный выход и высокие степени

превращения (свыше 90 %) получаются при избытке гипогалогенида и высокой концентрации щелочи при температуре ниже 5⁰С. Известны способы получения поливиниламина, основанные на полимероналогичных превращениях N-винилацетамида, N-винил-трет-бутилкарбамата и др.

Поливиниламин сравнительно невысокой молекулярной массы получен гидролизом поливинилсукцинимида.

Известен способ получения поликатионитов путем модификации ПАА по реакции Манниха [63]. При оптимальных условиях (эквимольное соотношение реагентов, щелочная среда и температура 60⁰С) достигается максимальная конверсия амидных групп, составляющая 30 % (мол). Модифицированный ПАА превосходит исходный полимер по деэмульгирующей активности ко многим суспензиям. Кватернизацией модифицированного ПАА диметилсульфатом и другими алкилирующими агентами синтезируют сильноосновные поликатиониты. В странах СНГ среди промышленно доступных поликатионитов большой удельный вес имеют ВМС, получаемые методами полимеризации невиниловых мономеров: полиэтиленимин, полидиаллиламин, ионены, которые используются в качестве деэмульгаторов в нефтедобывающей промышленности. Известно, что полиамфолиты сочетают в одной макромолекуле кислотные и основные группы. Их классифицируют по различным признакам: по степени диссоциации ионогенных групп (сильно и слабодиссоциирующие), по распределению зарядов вдоль цепи (регулярные, нерегулярные – блочные или статические), по степени однотипности функциональных групп (моно и полифункциональные) и др.

Необходимо отметить, что в зависимости от рН среды суммарный заряд макромолекул полиамфолитов может меняться на положительный (в кислой среде) и отрицательный (в щелочной). В изоэлектрической точке, когда заряд макромолекулы равен нулю, полиамфолит проявляет свойства незаряженного полимера.

Большинство синтетических полиамфолитов, со статическим распределением ионогенных групп, получают сополимеризацией кислотного и основного мономеров. Первые работы были выполнены с использованием 2-винилпиридина и акриловой (метакриловой) кислоты.

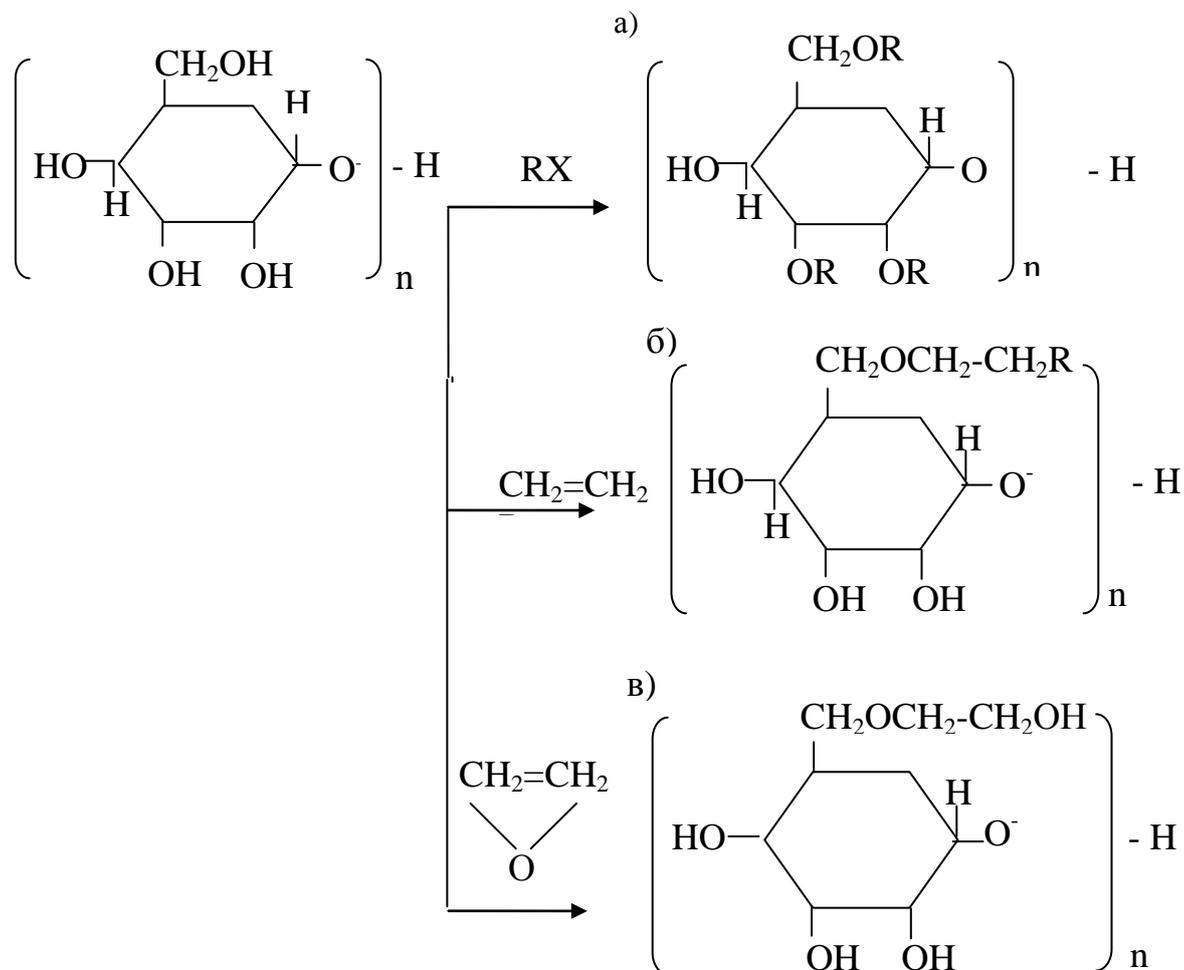
Радикальной полимеризацией мономерных смесей различного соотношения получают, как правило, нерегулярные полиамфолиты блочного строения. Установлено, что строение получаемых полиамфолитов определяется степенью диссоциации полимеризующихся мономеров. Изменением рН мономерной смеси ДЭАЭМА и МАК можно варьировать распределение звеньев в макромолекулах образующегося сополимера. Если в кислой среде оно носит статический характер, то в щелочной преобладает доля чередования основного и кислотного мономеров в цепи.

Разнообразное применение полиамфолитов обусловлено дифильностью макромолекул, их способностью адсорбироваться на различных поверхностях раздела фаз, снижать поверхностное натяжение системы. В работе [64], были получены и исследованы образцы сополимеров 2-метил-5-винилпиридина и акриловой кислоты с различным соотношением кислотного и основного компонентов. Показано, что в зависимости от рН среды существенно изменяется гидрофильно-электрофильный баланс полимера. Синтезированные полиамфолиты, являются эффективными деэмульгаторами эмульсий.

Природные органические деэмульгаторы. Природные деэмульгаторы, в отличие от синтетических, получают методами химической модификации природных полимеров. В начале крахмал, гуаровые смолы, альгинат натрия и некоторые производные целлюлозы использовали в качестве деэмульгаторов а затем начали широко внедрять синтетические деэмульгаторы. В настоящее время наблюдается усиление внимания к этому классу деэмульгаторов. Все возрастающее применение находят в первую очередь деэмульгаторы на основе крахмала, производных целлюлозы и других полисахаридов (ПС). Источником их получения служат растения. Применяются полисахариды,

построенные из одного моносахарида – гомополисахара (целлюлоза, крахмал, хитин, декстрин и др.) – или из нескольких типов сахаров – гетерополисахара (пектин, альгиновая кислота), полисахариды (декстрин, амилопектин и др.). известные как линейные (целлюлоза, альгиновая кислота), так и разветвленные полисахариды (декстрин, амилопектин и др.).

Как правило, полисахариды, содержащие α -глюкозидные связи, легко растворяются в воде (декстрин, амилопектин), тогда как β -глюкозидные ПС в воде не растворяются из-за большого числа внутри- и межмолекулярных водородных связей, получаемые методами химической модификации сахаридов. Традиционная область использования ПС: фармацевтика, пищевая, металлургическая и нефтедобывающая промышленность.



Наиболее доступными и широко используемыми деэмульгаторами являются производные целлюлозы. Целлюлоза – линейный ПС, построенный из звеньев ангидро – Д – глюкозы, соединенных β – 1,4 – глюкозидными

связями в полимерную молекулу. Среди ВРП производных целлюлозы наибольшее практическое применение находят простые эфиры: натрий-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ), оксиэтил – (ОЭЦ) и оксиметил (ОМЦ) и гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ). Их получают по реакции этерификации целлюлозы алкилгалогенидами, диметилсульфатом (а) виниловыми мономерами (б), этиленоксидом, этиленимином (в) и др.

В зависимости от условий реакций этерификации может подвергаться от одной до трех гидроксильных групп ангидроглюкозного звена целлюлозы.

В промышленности для получения метил и этилцеллюлозы используют метил и этилхлориды. Простые эфиры целлюлозы и низших спиртов при невысоких степенях замещения (от 18 до 29 %) растворяются в воде, образуя вязкие растворы. Растворы метил- и этилцеллюлозы устойчивы в широком интервале значений рН (от 2 до 12) без изменения вязкости. В тоже время присутствие небольших количеств ионов (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{-3}) могут приводить к коагуляции и осаждению этих полимеров.

Водные растворы неионогенных ОЭЦ и ОМЦ обладают хорошей эмульгирующей, смачивающей и адгезионной способностью.

Na-КМЦ получают взаимодействием щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или её натриевой солью (схема а). Образцы Na-КМЦ со степенью замещения не менее 20 % ведут себя в растворе как типичный слабокислотный анионит. При добавлении к раствору кислот или солей многозарядных металлов происходит осаждение КМЦ. Промышленное значение имеют образцы со степенью замещения гидроксильных групп 0,4–1,2 и молекулярной массой $4 \cdot 10^4$ – $3 \cdot 10^5$. Повышение деэмульгирующей способности ВР производных целлюлозы достигают путем привитой полимеризации виниловых мономеров. Это позволяет увеличить молекулярную массу сополимеров, а также вводить необходимые функциональные группы.

1.1 Механизм воздействия различных химических реагентов на нефтеотдачу пластов

Объективной необходимостью для повышения охвата менее проницаемой части продуктивного пласта воздействием при прогрессирующем обводнении является ограничение фильтрации нефтевытесняющего агента по промытым прослоям и зонам продуктивного пласта и поступления в добывающие скважины. Это должно приводить к перераспределению энергии закачиваемой воды и охвату воздействием малопроницаемых пропластков. Решение этой задачи не представляется возможным на основе использования обычных способов изоляции вод в добывающих скважинах из-за ограниченности объемов обрабатываемого пласта лишь призабойной зоной. Необходимы способы, позволяющие закачивать большие объемы водоизолирующих масс в удаленные зоны на основе использования дешевых и доступных материалов и химреагентов.

В настоящее время достаточно хорошо известно большое количество методов увеличения коэффициента охвата пласта воздействием, таких как закачка загущенной полимерами воды, пены, периодическая закачка в пласт реагентов, понижающих проницаемость отдельных высокопроницаемых промытых вытесняющим агентом пропластков, *силикатно-щелочных растворов (СЩР)*, *полимердисперсных систем (ПДС)*, а также разнообразных гелеобразующих в пластовых условиях композиций химреагентов.

В качестве методов, избирательно понижающих проницаемость породы, можно использовать периодическую закачку газа (воздуха) или активных компонентов нефти в процессе заводнения. Весьма простым и доступным методом выравнивания проницаемостей послойно-неоднородных пластов может оказаться закачка суспензии гашеной извести. Циклическое заводнение, увеличение давления закачки агентов для поддержания пластового давления, применение тепловых методов воздействия на залежи высоковязких нефтей также позволяют регулировать степень охвата пласта

воздействием. В то же время ряд методов одновременно улучшает степень промывки пласта и увеличивает коэффициент вытеснения нефти из пористой среды. Некоторые из перечисленных методов увеличения коэффициента охвата, например, периодическая закачка воздуха, нефти, а также закачка загустителей для воды известны давно. Методы закачки пены, СЦР, ПДС, гелеобразователей появились недавно и проходят промысловые испытания. Многие физико-химические и гидродинамические явления, происходящие при закачке в пласт перечисленных рабочих агентов в частично обводненные нефтяные залежи, изучены недостаточно полно. В связи с этим основные параметры технологии их применения в конкретных геолого-физических и технологических условиях выбираются лишь на основе качественных представлений о характере взаимодействия закачиваемых композиций химреагентов в пласте.

В качестве загущенной воды в пласт можно закачивать водные растворы различных полимеров, например, *полиакриламида (ПАА)*. Молекулярная масса этого водорастворимого полимера более 500 000, а вязкость его водных растворов прямо пропорциональна молекулярной массе. В зависимости от товарных свойств полимера при приемлемых концентрациях вязкость воды может быть увеличена в несколько десятков раз. При закачке в пласт растворов полиакриламида увеличивается коэффициент охвата залежи воздействием за счет выравнивания вязкости нефти и вытесняющей жидкости. Одновременно происходит некоторое уменьшение средней приемистости нагнетательных скважин из-за повышения вязкости закачиваемой воды. Кроме того, на приемистость скважины оказывает влияние снижение фазовой проницаемости для воды из-за взаимодействия и адсорбции молекул полимера на поверхности породы.

Результаты анализа эффективности обычного полимерного заводнения показывают, что область применения его, как и других методов повышения нефтеотдачи пластов, ограничивается обводненностью добываемой жидкости, равной 60—70% и обусловленной, как правило, образованием в

продуктивном пласте промытых высокопроницаемых зон. В этих условиях фильтрационное сопротивление пористой среды при обработке полимером практически не изменяется. Этим объясняется более эффективное применение полимерного заводнения на более ранней стадии разработки нефтяных месторождений.

Следует отметить, что с повышением температуры пласта более 70 °С происходят разрушение молекул полимеров и снижение эффективности его применения для повышения нефтеотдачи пластов. При коэффициенте проницаемости пласта менее 0,1 мкм² процесс полимерного заводнения трудно реализуем, так как размеры молекул раствора больше размеров пор и происходит либо его коагуляция в призабойной зоне, либо механическое разрушение молекул полимера.

В условиях повышенной солености пластовых вод и содержания солей кальция и магния водные растворы наиболее доступных полимеров становятся неустойчивыми, нарушается их структура и пропадает эффект загущения воды, а более устойчивые полимеры биологического происхождения пока практически недоступны.

Полимеры являются дефицитными и дорогостоящими продуктами. Поэтому с точки зрения уменьшения затрат на увеличение нефтеотдачи существенный интерес представляют методы, основанные на использовании более дешевых и недефицитных химических продуктов. Прежде всего сюда относится закачка пены. Кажущаяся вязкость пены превышает вязкость воды в 5-10 раз. Теоретические и лабораторные исследования показали перспективность использования пен в качестве рабочего агента при вытеснении нефти из пористой среды. Эта перспектива определяется следующими двумя факторами.

Во-первых, для получения пены расходуется всего от 0,2 до 1% пенообразующих ПАВ, сравнительно доступных и менее дорогостоящих.

Во-вторых, важным свойством пены является то, что ее кажущаяся вязкость зависит от коэффициента проницаемости пористой среды. Чем

выше проницаемость пласта, тем выше кажущаяся вязкость фильтрующейся пены. Благодаря этому свойству пены, при закачке ее в пласт будет происходить увеличение охвата залежи не только за счет сближения вязкостей нефти и вытесняющего агента, но и за счет уменьшения степени неоднородности пласта по подвижности нефти.

Установлено, что применение пенных систем тем эффективнее, чем выше неоднородность пласта по проницаемости и соотношению вязкостей нефти и обычной вытесняющей жидкости (воды). Увеличение нефтеотдачи при этом происходит только за счет улучшения охвата пласта рабочим агентом, коэффициент вытеснения остается без изменения. В условиях однородного пласта закачка пены, как показывают опыты, не приводит к увеличению коэффициента нефтеотдачи.

В качестве пенообразователя в рассматриваемых опытах использовались ионогенные ПАВ: сульфонат натрия и алкилсульфонат натрия. Пена, полученная на основе этих ПАВ, в присутствии нефти нестабильная, ее структурно-механические свойства сохраняются лишь частично. Пена может быть получена на поверхности, либо сформирована в пластовых условиях путем создания оторочки из раствора ПАВ и последующего его вытеснения газом.

Сущность методов увеличения коэффициента охвата пласта воздействием путем периодической закачки инертного газа или активной нефти в процессе заводнения сводится к уменьшению фазовой проницаемости для воды в отдельных пропластках, хорошо промытых водой. Количество инертного газа или активной нефти, проникшее в отдельные пропластки неоднородного пласта, пропорционально их проницаемости. Чем выше проницаемость пропластка, тем большее количество реагента в него проникает и тем сильнее снижается проницаемость при дальнейшей закачке воды. Коэффициент проницаемости малопроницаемых пропластков снижается на меньшее значение. В результате такой селективной подачи реагента в разнопроницаемые слои происходит некоторое выравнивание

приемистости. Расчеты показывают, что существует вполне определенное количество подаваемого в пласт реагента, при котором происходит максимальное выравнивание проницаемости. Это количество зависит от характера неоднородности пласта и степени снижения фазовой проницаемости данным реагентом. Согласно данным лабораторных исследований при насыщении перового пространства воздухом на 10% проницаемость пласта для воздуха равна нулю, а относительная фазовая проницаемость для воды составляет 0,7; т. е. уменьшается на 30%. При наличии в порах пласта активной нефти относительная проницаемость для воды уменьшается до 0,45, а неснижаемая насыщенность активной нефтью при этом равна 20% от объема порового пространства. Для этих условий теоретические расчеты показали, что оптимальное количество закачиваемого в пласт реагента для всех значений отношения вязкости нефти и воды при периодической закачке воздуха составляет 4,34%, активной нефти - 7% от объема пор заводняемого пласта. Эффект рассматриваемого метода тем выше, чем больше соотношение вязкостей нефти и воды. При соотношении подвижностей, равном 10, прирост коэффициента охвата составляет 6% за счет закачки воздуха и 15% - активной нефти.

Одним из возможных способов увеличения коэффициента охвата пласта воздействием и выравнивания приемистостей неоднородных пластов является периодическая закачка водной суспензии гашеной извести. Частицы извести, содержащиеся в закачиваемой воде, проникают прежде в пропластки с высокой проницаемостью и за счет частичной закупорки поровых каналов снижают проницаемость высокопроницаемого пласта (пропластка). Малопроницаемые пропластки сохраняют прежнюю приемистость или даже увеличивают ее за счет перераспределения закачиваемой воды. В результате происходит выравнивание профиля приемистости и, в конечном счете, снижение обводненности добываемой продукции, а также увеличение коэффициента охвата пласта воздействием.

Вследствие существенной послойной неоднородности продуктивных пластов часто закачиваемая вода поступает лишь в отдельные пропластки или трещины. Очень большая приемистость отдельных интервалов ограниченной толщины объясняется наличием трещин. В таких скважинах применение для регулирования охвата пласта воздействием нефти, нефтемасляных смесей, эмульсий, аэрированных жидкостей не дает положительного эффекта. Однако из-за очень большой протяженности трещин и большой их поверхности глубина проникновения изолирующих реагентов в породу через поверхность трещин оказывается ограниченной. В этих случаях для уменьшения приемистости высокопроницаемых пропластков оказалась эффективной закачка суспензии гашеной извести. Немаловажными факторами при выборе ее в качестве закупоривающего агента могут являться ее доступность, низкая стоимость и простота практического применения. Гашеная известь представляет собой порошкообразный продукт гидратации негашеной извести, в основном состоящий из гидратов окисей кальция и магния. Плотность чистой гашеной извести 2100 кг/м^3 . В воде 1 кг гашеной извести занимает объем, равный 1,25-1,67 л.

Исследования по изучению закупоривающего действия водных суспензий гашеной извести при фильтрации через пористую среду показали, что скорость фильтрации суспензии очень быстро падает фактически до нуля. Происходит снижение проницаемости на 80-85%. Фильтрация воды через закупоренный образец в обратном направлении обеспечивает практически полное восстановление проницаемости образца. Эти исследования показали возможность применения водной суспензии гашеной извести для выравнивания приемистости нагнетательных скважин. Эффективность применения суспензий для решения этой задачи подтверждена многочисленными промысловыми работами. Технология приготовления и закачки водных растворов гашеной извести достаточно проста. Сухая гашеная известь загружается в бункер пескосмесительного

агрегата, откуда она поступает в смесительную емкость агрегата. Одновременно в смесительную емкость подается вода (нефть или раствор ССБ) из автоцистерны. Закачка суспензии ведется одним из агрегатов АН-500, 2АН-500, АС-400, Азинмаш-35 и т. д. На время закачки суспензии нагнетание воды от КНС прекращается.

Промысловые работы показали, что закачка водных суспензий приводит к увеличению охвата пласта воздействием по толщине и снижению приемистости высокопроницаемых прослоев. Таким образом, на основе результатов лабораторных и промысловых исследований подтверждена возможность и показана эффективность выравнивания профиля приемистости неоднородных пластов и улучшения охвата пласта воздействием. Безусловно, это мероприятие, по-видимому, оказывает положительное влияние на полноту выработки запасов нефти. Однако закачка малых объемов водных суспензий гашеной извести в призабойную зону пласта хотя и выравнивает профиль приемистости, но существенное влияние на ограничение движения воды в удаленных зонах пласта не может оказать. В то же время результаты этих работ показывают перспективность применения гашеной извести в качестве материала, способного уменьшить проницаемость высокопроницаемого промытого пропласта с целью увеличения охвата пласта воздействием, следовательно, и конечной нефтеотдачи.

Из осадкообразующих составов широко распространенными в настоящее время *считаются силикатно-щелочные составы (СЩС), щелочно-полимерные растворы (ЩПР)*, аммиачная вода, метилцеллюлоза, основанные на взаимодействии с пластовой водой с образованием нерастворимого осадка.

Для внутрислоевого осадкообразования необходимо взаимодействие силикатов щелочного металла с солью двухвалентного металла и едкого натра или кальцинированной соды с поливалентными металлами. Технология основана на применении щелочно-силикатного заводнения в попеременной

закачке оторочек раствора силиката щелочного металла и раствора соли двухвалентного металла, разделенных оторочкой пресной воды. В качестве силиката щелочного металла могут использоваться ортосиликат, метасиликат и пентогидрат натрия и калия, которые при взаимодействии с хлоридом кальция образуют гелеобразный осадок. Одновременно растворы этих силикатов при концентрации их в растворе около 1% имеют значение pH близкое к 13.

Другая технология предусматривает последовательную закачку оторочек растворов щелочи и трехвалентного железа. В результате взаимодействия щелочи с солями многовалентных катионов при контакте оторочек образуется объемистый малорастворимый осадок гидроокисей многовалентных катионов. Однако управление процессами осадкообразования в пластовых условиях путем закачки щелочей является достаточно сложной задачей.

На месторождениях Западной Сибири щелочное заводнение было одним из первых методов физико-химического воздействия на пласт. Способ воздействия применялся с 1976 г. Заслуживают внимания все результаты, полученные в ходе обширного промыслового эксперимента. Здесь испытаны две модификации нагнетания в пласт слабоконцентрированных растворов щелочи, которые указывают на незначительную эффективность метода. Первый промысловый эксперимент по нагнетанию концентрированного раствора щелочи проведен в 1985 г. на Трехозерном месторождении, где в две нагнетательные скважины была закачана оторочка 10%-ного раствора щелочи размером 0,14% от объема пор участка. По отдельным добываемым скважинам через 4-5 мес. отмечалось снижение обводненности добываемой продукции. Так, обводненность на начало эксперимента составляла 55-90%, в дальнейшем снизилась до 40—50%. И только к концу 1990 г. обводненность увеличилась до 70—80%. Такое резкое снижение обводненности добываемой продукции можно объяснить изменением охвата пласта воздействием по толщине за счет закупорки водопромытых зон пласта и подключения в

работу ранее неохваченных заводнением пропластков. В целом по опытному участку за период внедрения получено 58,8 тыс. т нефти при удельной технологической эффективности 53,5 т на тонну закачанного реагента. Аналогичные результаты получены на Толуомском месторождении. Хотя характеристики пласта заметно хуже: большая расчлененность, меньшие проницаемость и продуктивность. Объем закачанной оторочки составил 0,3% от объема пор пласта, участок на начало эксперимента был обводнен на 40—50%, после закачки раствора щелочи обводненность снизилась до 20—30%. Дополнительная добыча нефти составила 35,8 тыс. т или 42,4 т на тонну израсходованного реагента. Полученные положительные результаты промышленного эксперимента свидетельствуют, что технология эффективна для средне- и низкопроницаемых пластов небольшой (до 10 м) толщины.

Промысловые испытания метода воздействия для объектов, представленных значительной толщиной пласта, равной 15 м и более, таких как Северо-Мартымьинская залежь и Мартымья-Тетеревская залежь, не показали низкую эффективность его применения.

Широко применялся 1%-ный щелочной раствор на четырех месторождениях Пермской области (Шагиртско-Гожанском, Падунском, Опаликинском и Березовском), начиная с 1978 г. Промышленное внедрение осуществлено с 1983 г. на четырех опытных участках с 13 нагнетательными и 72 добывающими скважинами. Дополнительная добыча нефти по всем участкам на 01.01.91г. составила 662,4 тыс. т. Прирост нефтеотдачи составил 5,6%. По первому участку прирост коэффициента нефтеизвлечения достиг 25,4%. На нем создана наибольшая оторочка размером в один объем пор пласта.

Опыты по изменению смачиваемости показывают, что 1%-ный раствор щелочи повышает гидрофильность терригенных пород и не меняет смачиваемость в известняках, а расход щелочи и количество осадка увеличиваются при повышении минерализации воды и концентрации щелочи. При минерализации воды 265 г/л образуется максимальное

количество осадка - 19 г/л, расход щелочи составляет 2,5 мг/г породы. Нефтевытесняющие свойства растворов щелочи были оценены с использованием центрифуги. Последовательная закачка растворов увеличивает коэффициент вытеснения на 2,5-4 %.

Технология регулирования проницаемости водопроводящих каналов пласта силикатно-щелочными растворами внедрялась в нескольких модификациях. Основная модификация включает закачку разделительных оторочек пресной воды и раствора (смеси гидроксида натрия, жидкого стекла, полиакриламида). Закачку оторочек повторяют периодически через 1-3 года, в основном, в течение 10-15 лет. Оторочки нефтевытесняющих агентов закачивают в следующей последовательности: сточная минерализованная вода, нагнетаемая для вытеснения нефти; разделительная оторочка пресной воды; оторочка раствора гидроксида натрия. Однако рассматриваемая технология направлена лишь на регулирование проницаемости пласта и не может эффективно блокировать избирательно обводненные зоны пласта, что возможно лишь в случае закачки больших объемов оторочки.

Проблема охвата пласта воздействием остается нерешенной даже при использовании таких маловязких высокоэффективных нефтевытесняющих агентов, как растворители нефти в различных его модификациях: газ, газообразные оторочки, углекислоты и др. Из-за неоднородности коллекторов и неблагоприятного соотношения вязкостей жидкостей в пласте растворители продвигаются по наиболее проницаемым пропласткам и преждевременно прорываются в добывающие скважины.

Анализ результатов исследований эффективности применения методов увеличения нефтеотдачи с применением ПАВ, полимеров, тринатрийфосфата, концентрированной серной кислоты в сравнительно одинаковых условиях различных месторождений показывает, что наиболее высокие результаты достигаются при использовании химреагентов, которые

наряду с улучшением нефтевытеснения за счет отмыва нефти обеспечивают увеличение охвата пласта воздействием.

Полного охвата пласта воздействием не достигается даже при использовании современных методов регулирования разработки заводнением - циклического воздействия, изменения направления фильтрационных потоков, повышения давления нагнетания и форсированного отбора жидкости, а также методов повышения нефтеотдачи закачиванием различных агентов. По этой причине на поздней стадии разработки ограничение движения вод в промытых пластах и зонах является одной из наиболее важных технических проблем дальнейшего повышения нефтеотдачи обводненных нефтесодержащих пластов.

подавляющее большинство способов увеличения нефтеотдачи применимо лишь для первичного вытеснения нефти на начальных стадиях разработки залежей. Поздние стадии практически не обеспечены эффективными способами увеличения полноты выработки запасов нефти.

Одним из достаточно удачных решений задачи ограничения движения пластовых вод в промытых пропластках неоднородного пласта является метод закачки в обводненные пропластки полидисперсных систем. Основными компонентами этой системы являются ионогенные полимеры с флокулирующими свойствами и дисперсные частицы глины. Путем выбора концентрации полимера и глины в глинистой суспензии создаются условия для полного связывания полимера (флокуляции), в результате чего образуются глино-полимерные комплексы с новыми физическими свойствами, устойчивыми к размыву потоком. Коллоидные частицы глины под влиянием броуновского движения стремятся равномерно распределяться по объему жидкости. Для осаждения этих частиц необходимо их укрупнение под влиянием кинетической энергии или же уменьшения потенциала у коллоидных частиц ξ . Значение его не постоянно, оно изменяется в зависимости от рН среды, температуры, химического состава и степени дисперсности глинистых частиц. Одним из путей снижения ξ -потенциала

является добавление в воду полимера. Закономерности флокуляции в жидких дисперсных системах показывают, что оптимальная доза полимера, обеспечивающая образование наиболее крупных хлопьев и быструю седиментацию, обратно пропорциональна квадрату радиуса частиц. Существенное влияние на расход полимера могут оказать минерализация пластовой воды и температура среды. Испытания технологий увеличения нефтеотдачи на основе использования ПДС на реальных нефтяных месторождениях, представленных неоднородными коллекторами, показали высокую эффективность.

Механизм взаимодействия полимера с породами и дисперсными частицами в пластовых условиях при закачке ПДС заключается в следующем. Движущийся впереди суспензии полимерный раствор модифицирует поверхность породы вследствие адсорбции и механического удержания макромолекул полимера, снижая тем самым концентрацию раствора. Частицы глины и породы пласта, поступающие в виде суспензии, вступают во взаимодействие с макромолекулами полимера, адсорбированными на породе и находящимися во взвешенном состоянии. Первый фактор, с одной стороны, снижает проникновение в мелкие поры, а с другой — приводит к прочному удержанию дисперсных частиц, а второй — способствует флокуляции. Наличие свободных сегментов макромолекул после первичной адсорбции обеспечивает прочную связь дисперсных частиц образующихся полимердисперсных агрегатов с поверхностью пород, создавая тем самым объемную, устойчивую в динамическом потоке массу.

Оптимальная концентрация полимерного раствора для терригенных пород, обеспечивающая создание ПДС составляет 0,05—0,08% по массе. В результате образования ПДС в высокопроницаемом обводненном пропласте происходит существенное уменьшение подвижности жидкости. Закачиваемая вода вынуждена двигаться по менее проницаемым прослоям, более эффективно вытесняя остаточную нефть. Эксперименты показывают, что подвижность воды после обработки полимердисперсной системой снижается

в 2-4 раза по сравнению с закачкой только раствора полимера или глинистой суспензии, остаточный фактор сопротивления увеличивается с повышением коэффициента проницаемости породы. Это является одним из важных факторов, способствующих получению высокого эффекта.

Основной объем теоретических, экспериментальных и промышленных исследований в настоящее время выполнен для условий терригенных коллекторов, как кварцевых, так и полиминеральных. Судя по механизмам и принципам снижения коэффициента подвижности жидкостей в высокообводненных прослоях продуктивного пласта ПДС после ряда дополнительных исследований можно применять и в карбонатных коллекторах.

Как известно, при закачке водных растворов различных химреагентов для улучшения отмыва пласта рабочие растворы в основном поглощаются высокопроницаемыми пропластками, а малопроницаемые прослои практически не подвергаются воздействию нефтewытесняющих жидкостей. В связи с этим в настоящее время предложено использовать ПДС для предварительной обработки пласта перед закачкой, например, водных растворов ПАВ, мицеллярных растворов, различных микроэмульсий, растворителей и др. Заметим, что в зависимости от условий применения одни и те же вещества могут быть реагентами осадко- и гелеобразования.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Исходные реагенты, сырье, полупродукты и материалы

2.1.1. Характеристика исходного сырья и полупродуктов

Сульфит натрия. Na_2SO_3

$M_v=126,04$. Плотность $2,633^{15}$ растворимость в воде в любых соотношениях, слабо растворяется в спирте.

Формальдегид H_2CO

$M_v=30$. Внешность б.ц. газ. Тил-92

$T_{\text{кип}} = -21$. Растворимость в г на 100мл в воде, этаноле, эфире, прочих органических соединениях.

Диэтаноламин

M_v 105 $\rho^{20}=0,91$, $T_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}$,

$T_{\text{кип}} 215^\circ\text{C}$. растворим в воде, этаноле, и других органических растворителях.

Акриламид

$M_v=71$ б.ц лист, $T_{\text{пл}}= 84^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}=215$ растворим в воде, этаноле, и других органических растворителях.

В дальнейшем нами сделаны выбор оптимальных ВМ ПАВ, используемых в качестве интенсификаторов в процессе добычи нефти и модификация их свойств. Были исследованы известные дисперсные системы и ПАВ, механизм их взаимодействия.

Объектами исследований служили каолин Ангреноского месторождения, бентонит Азкамарского месторождения (они относятся к трехслойным минералам). Каолин – слоистый силикат жесткой структуры, он обладает только внешней адсорбирующей поверхностью, адсорбционная способность обусловлена лишь вторичной пористостью. Источником катионнообменной емкости каолина и бентонита, наряду с изоморфными замещениями в их кристаллической решетке, служат также гидроксильные группы, расположенные на боковых гранях и ребрах кристалла обмена Емкость обмена каолина – 9 мг-экв/100г, бентонита 72 мг-экв/100 г.

По данным электронно-микроскопических исследований бентонит и каолин представлены в большей степени чешуйчатыми частицами с размером частиц 1-1,5 мкм. Удельная поверхность данного образца каолина- 19 м²/г, бентонита – 71 м²/г по БЭТ.

По химическому составу каолин состоит из 46,5 % SiO₂, 39 % - Al₂O₃. Химический состав бентонита азкамарского месторождения приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав глин азкамарского месторождения и её фракции в пределах 0,001мм

Содержание в процентах													
номер	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	SO ₃	H ₂ O
6	55,5	0,42	14,9	3,56	0,13	следы	3,62	1,00	5,26	0,27	2,00	0,25	13,5
110	53,1	0,32	18,5	3,20	0,18	следы	3,22	1,05	5,04	0,33	1,50	0,36	14,2
120	56,0	0,23	16,5	3,45	0,16	следы	3,02	1,15	5,08	0,33	1,46	0,22	13,8

2.1.2. Характеристика высокомолекулярных реагентов

Основные характеристики полиакриламида (ПАА) марки – Г.С. флокулянт ТУ – Уз 6.1. 29-94. Измерение №1, Партия № 103 .Дата приготовления 12.06.05, приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Физико-химические показатели полиакриламида марки ГС-флокулянт

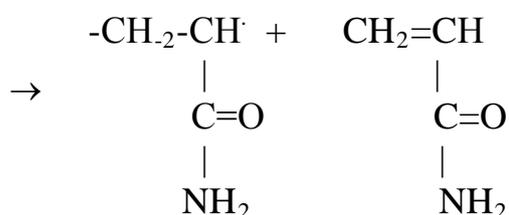
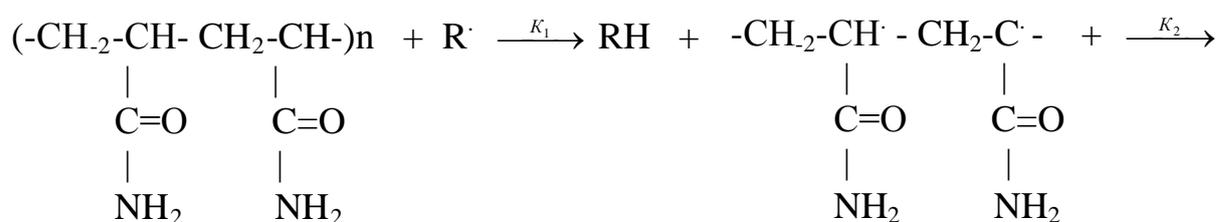
№	Наименование	Марка А	Марка В
1	Внешний вид	Гранулы неправильной формы	Гранулы неправильной формы слабо-

		желтоватого цвета	коричневого цвета
2	Массовая доля, % не менее	Отсутствует	1,0
3	Массовая доля аммония сернокислого, %	34	40
4	Массовая доля полимера в товарном продукте, % не менее	56	50
5	Кинематическая вязкость 0,1 %- ного водного раствора, при pH= 7-8, мм ² / с , не менее.	1,7·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁶

2%-ный водный раствор ПАА (марки ГС-флокулянт) при комнатной температуре переходит в гелеобразное состояние. Поэтому с целью предотвращения процесса гелеобразования и модификации физико-химических свойств в водный раствор ПАА вводили расчетное количество персульфата калия.

$$[K_2S_2O_8] : [ПАА]_{M:} = \frac{K_2S_2O_8}{ПАА} = \frac{1}{20} = 0,05\%$$

Интенсивные деструктивные процессы в водных растворах ПАА под действием персульфата калия протекает при температуре 25⁰С , в течение 1-1,5 ч., по следующей схеме:



Интенсивность процесса модифицирования полиакриламида контролировали измерением кинематической вязкости водного раствора получаемой продукции.

Анионная форма полиакриламида (М-ПАА) полученная радикальной полимеризацией (сополимера акриламида-акролеина), получение которого

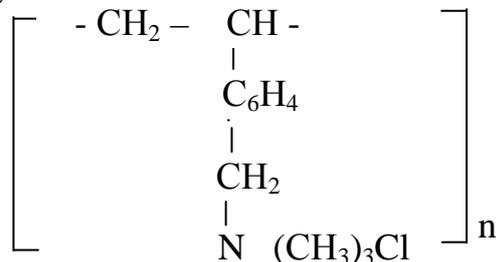
приводится ниже, представляет собой практически бесцветный аммиачный гелеобразный раствор с концентрацией 8 %, основного вещества.

Характеристическая вязкость его в 12 % растворе NaCl составляла 4,2 дл/г. свойства данного реагента достаточно подробно описаны.

Катионный полиакриламид (К-МПАА) – сополимер диметиламино-полиметилакриламида с акриламидом, получение которого приводится ниже. Характеристическая вязкость его в 10 % -ном растворе NaCl составляет 4,8 дл/г. Полимер получают непосредственно на месте применения действием формальдегида и вторичных аминов-диэтанолamina, диметиламина, формалина на 1-1,5 %-ные растворы К-МПАА в щелочной среде при 50-70⁰С. Приготовленные таким образом 2-3 % растворы реагентов К-МПАА имеют рН=3-5 и после добавления стабилизатора будут храниться в течение 6-8 месяцев в таре, устойчивой по отношению к разбавленным кислотам.

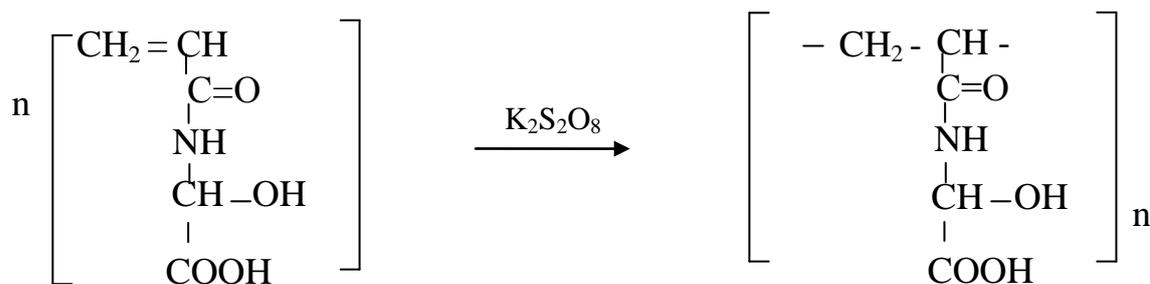
Неионный полимер- полиэтиленоксид (ПЭО), имеет в своем составе элементарное звено ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$). Исследовались образцы со средневязкостными молекулярными массами: $0,3; 1,5; 3,0 \times 10^6$. Полиэтиленоксид, получающийся полимеризацией окиси этилена в присутствии катализатора в готовом виде представляют собой белую аморфную массу. Он обладает способностью растворяться в воде в любых концентрациях независимо от молекулярной массы, вязкость полученных растворов чрезвычайно высока. С повышением температуры растворимость в ПЭО в воде падает. Он также нерастворим в некоторых хлорированных углеводородах: дихлорэтane, хлороформе, трихлорэтилене, а также в ацетонитриле. В ароматических углеводородах растворимость при комнатной температуре довольно низка, но возрастает с повышением температуры. Высокомолекулярные образцы в водных и неводных растворах при продолжительности хранения разлагаются.

Катионный полиэлектролит – поли-4-винилбензил триметиламмоний хлорид [ПВПАХ], представляет собой легкорастворимый в воде полимер, его состав выражается формулой



Молекулярная масса ПВПАХ с характеристической вязкостью равной 3,6 дл/г составляет $0,30 \cdot 10^6$.

Полиакриламид–N-гликолевой кислоты (ПАГ). Этот водорастворимый полиэлектролит общей формулы:



Получали полимеризацией мономера, являющегося продуктом конденсации акрилонитрила с гликолевой кислотой по методике. Полимеризацию проводили в воде при 55°C в атмосфере азота под действием персульфата калия. После завершения полимеризации раствор охлаждали и диализовали бидистиллятом; затем раствор подкисляли, полимер высаживали ацетоном, растворяли в 1 м растворе *NaOH* и фильтровали через анионно и катионнообменные смолы. После этого раствор нейтрализовали до pH-6-8. После удаления воды и высушивания получали белый легко растворимый в воде порошок натриевой соли ПАГ.

Молекулярные массы полученных полимеров приведены в табл.2.3.

Таблица 2.3

Молекулярные массы и размеры молекул ПАГ
(время полимеризации 30 мин., температура 50°C)

Образец	$M_v 10^5$	$(r^2)^{1/2}$ нм
ПАГ-2	1,5	90,00
ПАГ-1	1,2	86,00

Катионный полиэлектролит поли-(1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат (ПДМВПМС), который выпускается в виде полупромышленных партий, представляет собой порошок от светло-желтого до коричневого цвета с содержанием основного вещества от 10 до 50 %, хорошо растворима в воде.

ВМ ПАВ ПДМАЭМА выпускается полупромышленными партиями в виде порошка либо геля, содержание основного вещества 65-70%. Характеристическая вязкость в 1 н NaCl при 25 °C равна 1,6-2,5 дл/г.

Катионные полиэлектролиты поли-2-метил-5-винилпиридиний-хлорида, (ПМВПХ) отличающиеся по молекулярной массе синтезированные согласно методике использованных полиэлектролитов в растворе, приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4

Параметры полиэлектролита ПМВПХ в растворе

Образец	$[\eta]$ дл ²	$M_v 10^5$
ПМВПХ-1	1,2	9,0
ПМВПХ-2	0,8	5,0
ПМВПХ-3	0,4	2,0

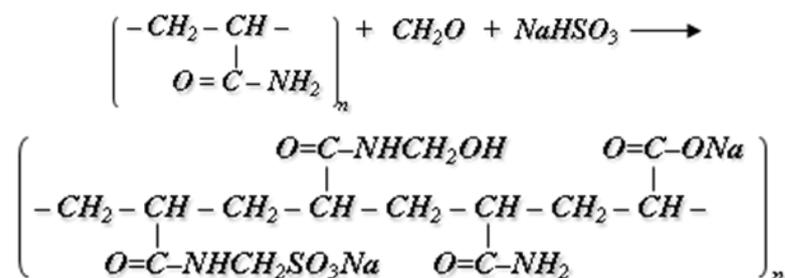
Молекулярный вес образцов ПМВПХ определяли по данным измерения вязкости их растворов в метилэтилкетоне, используя уравнение Марка-Куна-Хаувинка.

2.1.3. Синтез сульфо-и аминометилированных производных модифицированного полиакриламида

Для получения сульфо- и аминометилированных производных МПАА, нами синтезирован препарат ПАА с характеристической вязкостью равной 4,6, измеренной в 10%-ном водном растворе хлористого натрия по вышеописанной методике. Сульфометилированный производный МПАА синтезировали одновременным действием на 2%-ный водный раствор полимера формальдегида и сульфита натрия. Молярные соотношения реагирующих компонентов МПАА: формальдегид: сульфит натрия=1:1:1. pH среды регулировали введением в реакционную массу тринатрийполифосфата.

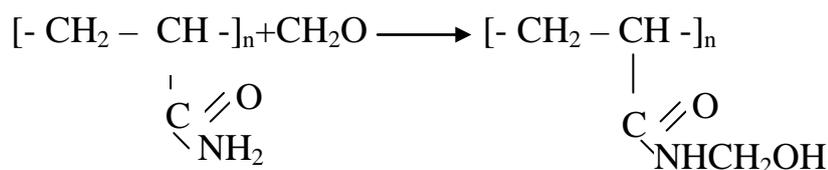
Реакция сульфометилирования можно представить следующей схемой:

Реакцию сульфометилирования можно представить следующей схемой:

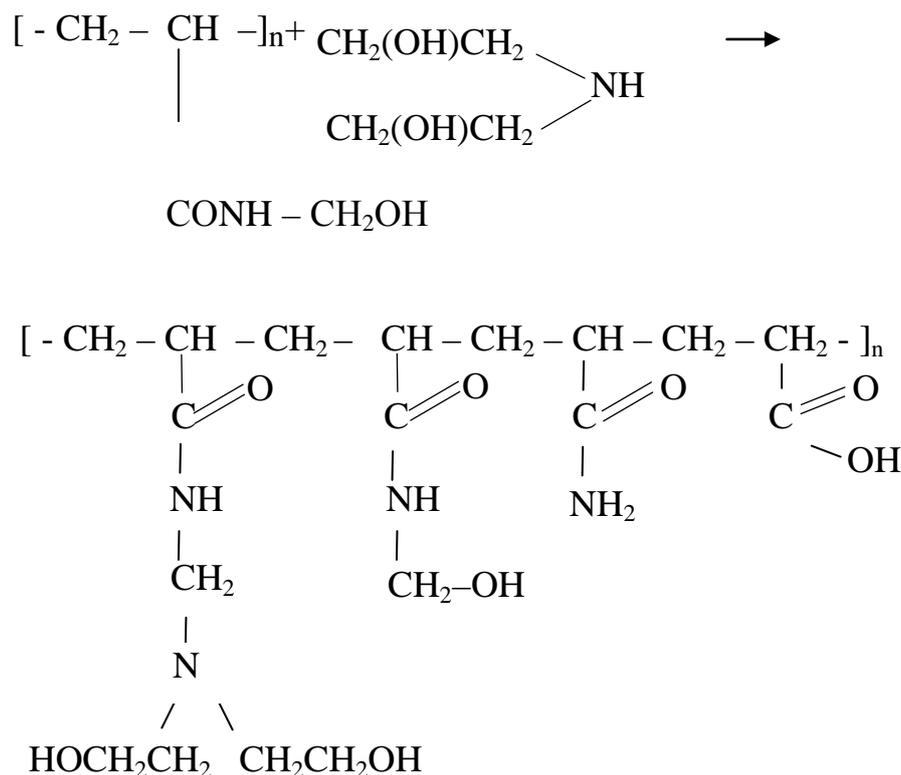


Сульфопроизводный МПАА содержит сульфометилольные, метилольные, амидные, карбоксилатные и карбоксильные функциональные группы.

Аминопроизводный МПАА получили также по реакции Манниха в две стадии. На водный раствор полимера действовали формальдегидом и получали метилольные производные МПАА.



На полученное метилольное производное МПАА действовали вторичным амином –диэтаноломином (ДЭА).



В конечных продуктах реакции аминотилирования, наряду с аминотилольными, метилольными и карбоксильными (звеньями) функциональными группами имеются также и непрореагировавшие амидные группы. Соотношение реагирующих компонентов МПАА: формальдегид: вторичный амин = 1:1:1.

Условия получения и элементарный состав сульфотилированного и аминотилированного производного МПАА приведены в таблицах 2.5, 2.6, 2.7.

Таблица 2.5

Сульфотилирование МПАА

Образцы, №	Соотношение компонентов, моль			рН среды	Температура, °С	Время, мин.	Прореагировало, %	
	ПАА	CH ₂ O	Na ₂ SO ₃				Сульфита	H ₂ CO
1	1	1	1	12	45	300	45	80
2	1	1	1	12	55	210	50	90
3	1	1	1	12	65	180	45	100
4	1	1	0,3	12,5	70	210	20	-

Таблица 2.6

Элементарный состав сульфопроизводных МПАА

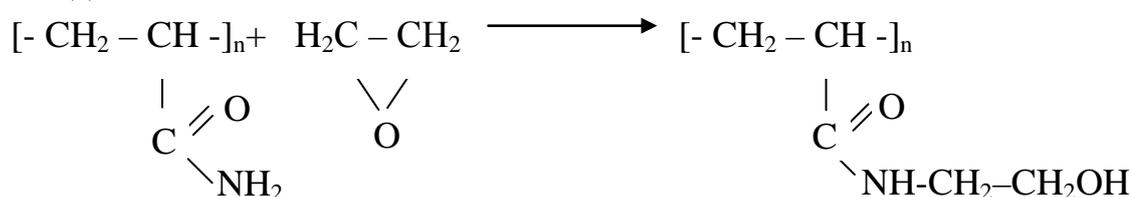
Образцы, №	Содержание, %			
	N	C	H	S
1	9,00 ; 8,93	33,07; 32,91	4,40; 4,32	2,32;2,12
2	7,87; 7,94	30,98; 31,22	3,89; 4,01	2,40;2,30
3	5,94; 5,88	29,88; 30,12	3,57; 3,68	2,10;2,09
4	9,91; 9,78	38,76; 38,92	5,09; 5,24	2,80;2,72

Таблица 2.7

Аминометилирование МПАА

Образцы, №	Соотношение компонентов, моль			рН среды	Температура, °С	Время мин.	Прореагировало, %		Содержание, %		
	МПАА	СН ₂ О	диэтаноламин				Амин	Формалин	N	C	H
2	1	1	0,2	10,0	60	120	55	90	12,33	43,41	7,28
3	1	1	1	10,8	75	150	62	95	13,31	42,05	7,39
4	1	1	1	10,4	80	150	83	100	14,11	41,98	7,45

Водорастворимый полимер с определенной растворимостью в спиртах является сополимером акриламида с окисью этилена. Взаимодействие МПАА с окисью этилена приводит к образованию N – оксиэтилированных производных МПАА



Полиэтиленоксид: $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-]_n$

Полимер получающейся полимеризацией окиси этилена в присутствии катализатора в готовом виде представляют собой белую аморфную массу. Низкомолекулярные образцы хорошо растворяются в органических растворителях (в дихлорэтано, хлороформе, трихлорэтилене, ацетонитриле и др.)

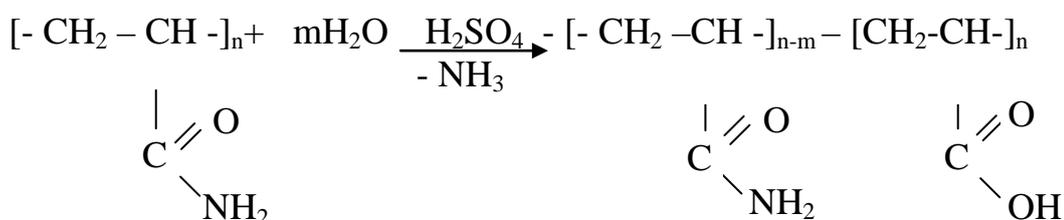
Высоковязкие модифицированные производные МПАА с полиэтиленоксидом (ПЭО) получены взаимодействием водным раствором МПАА (2%) с ПЭО, при температуре 55-60°C, в течение 1,5-2 ч.

Мольное соотношение МПАА : ПЭО=1:0,85 моль/моль, т.к. МПАА содержит до 85 % – NH₂ функциональные группы и 15% – COOH функциональные группы.

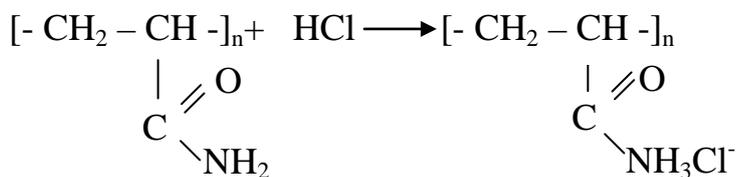
Покрyтия на основе этого полимера имеет более высокую эластичность, морозо- и теплостойкость и начинают подвергаться деструкции при температуре выше 350°C.

2.1.4. Кислотный гидролиз модифицированного полиакриламида

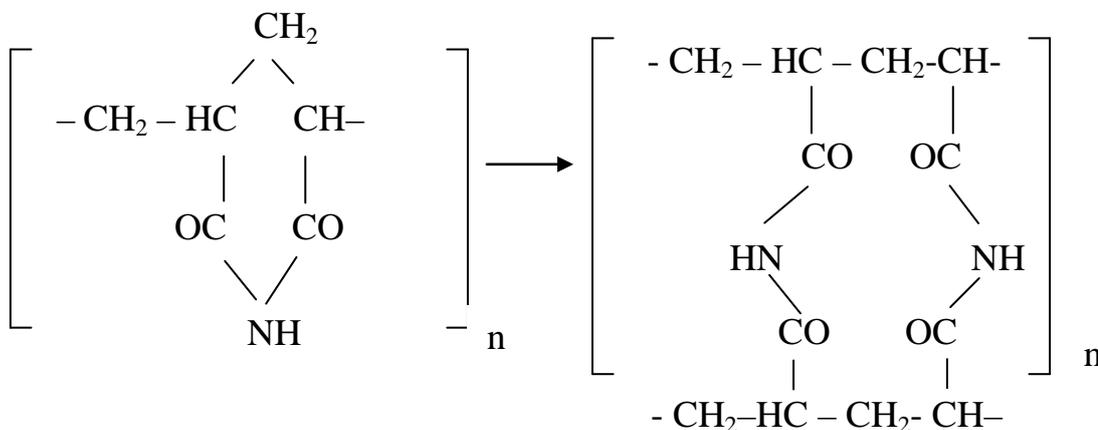
МПАА в водных растворах при комнатной температуре устойчив к гидролизу, однако, при высоких температурах (80-95°C) гидролиз осуществляется с заметной скоростью, даже в отсутствие гидролизующих агентов. Реакцию гидролиза МПАА в кислых средах можно упрощено представить следующей схемой:



Гидролиз МПАА с HCl может несколько компенсироваться замедляющим эффектом электростатического отталкивания между ведущими гидролиз гидроксониевыми ионами H₃O⁺ и положительно заряженными атомами азота:

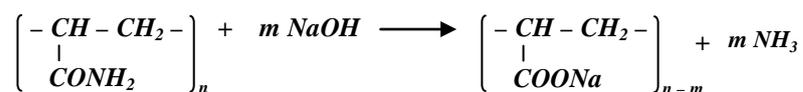


Особенностью кислотного гидролиза МПАА является образование частично или полностью нерастворимых продуктов реакции вследствие протекания имидизации, которая приводит к образованию структур следующего строения:

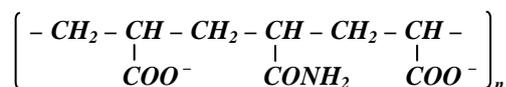


2.1.5. Щелочной гидролиз модифицированного полиакриламида

Щелочной гидролиз МПАА осуществляли следующей схемой:



В обычных условиях гидролиз полимера в щелочной среде не доходит до конца – предельная степень гидролиза МПАА не превышает 70 % (при 4% - NaOH, температура 90-95°C). дальнейшие увеличения концентрации щелочи не приводит к повышению степени гидролиза, за счет потери реакционной способности амидными группами, блокированными соседними карбоксилатными группами:



2.2. Методы исследования

2.2.1 Определение адсорбции высокомолекулярных веществ ПЭО, МПАА, ПАГ-1,2, ПВБТАХ, ПДМПС, ПДМАМА

Измерение адсорбции проводили при комнатной температуре (20°C) при постоянном перемешивании. Для этого в круглодонную колбу, емкостью 50 мл вносили 10 мл дисперсии с концентрацией 2 г/л, приливали 10 мл раствора реагента возрастающей концентрацией. Холостой опыт проводили с дистиллированной водой вместо раствора полимера. Через 24 ч. образцы центрифугировали 40 мин. при 8000 об/мин до получения прозрачной жидкости над осадком. Адсорбцию полимеров находили по разности его концентрации в растворе до и после контакта с частицами дисперсной фазы. Концентрацию полимера в растворе определяли методом интерферометрии по заранее построенным калибровочным графикам. В большинстве опытов время адсорбции составляло сутки, что было достаточно, как показали предварительные опыты, для достижения адсорбционного равновесия. При измерениях адсорбции полимеров водно-солевых растворов ВМС смешивали с раствором солей необходимой концентрации за сутки до проведения опыта.

Известно, что поверхность частиц, доступная для адсорбции полимеров, гораздо меньше, чем для обычных молекул. Поэтому удельная поверхность частиц, доступная для адсорбции ВМС, определяли по адсорбции метиленового голубого из раствора по известной методике.

Об устойчивости исследуемых дисперсий в присутствии полимеров и электролитов судили по измерению оптической плотности с помощью фотоэлектроколориметра. ФЭК-56 М. Суммарный объем смеси был 10 мл. Вначале в пробирки вносили дисперсию (2 г/л), затем добавляли необходимое количество полимера или электролита, смесь перемешивали после 20-30 минут снимали кривую зависимости оптической плотности от количества добавленного реагента.

Об устойчивости судили также по изменению оптической плотности дисперсии, измеряемой регистрирующим спектрофотометром Liwvis на длине волны 13000 см^3 , а также по концентрации дисперсии в осветвленном слое суспензии, измеряемой с помощью

В качестве порога коагуляции (коалесценции в случае использования эмульсии) приняты минимальные концентрации электролита, превышение которых не приводило к заметному росту оптической плотности, определяемой с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-М6 во времени. Погрешность таких измерений составляла 10% (т.е. в среднем $\pm 2-5$ ммоль/л).

2.2.2. Определение электрофоретической подвижности частиц методом микроэлектрофореза

В работе использованы микроэлектрофоретический метод определения подвижности частиц в электрическом поле. Этот метод и преимущества его применения описаны в ряде работ. Основным условием корректного измерения скорости электрофореза частиц является исключение или учет электроосмоса. Если камера является камерой открытого типа, то скорость электроосмоса по всему сечению одинакова и равна скорости электроосмоса у стенок. В ячейке закрытого типа за счет электроосмоса создается перепад давления P и возникает встречное течение с пуазейлевским распределением скоростей V_p (г) Смолуховский получил уравнение для профиля скоростей жидкости.

$$V_w = V_{eo} + V_{p(x)} = \frac{V_{eo}}{2} \cdot \left(\frac{3x^2}{h_1^2} - 1 \right)$$

где X - расстояние от плоскости симметрии, $2h_1$ - ее толщина, V_{eo} - электроосмотическая скорость жидкости, $V_{p(x)}$ - встречное течение жидкости под влиянием перепада давления. На рис.2.2.1^a по [115] графически изображен профиль скоростей жидкости в микроэлектрофоретической камере. Из формулы (2.1) и рис.2.2.1^a видно, что при $x = h_1$ (у стенок камеры) $V_w = V_{eo}$, в центре камеры жидкость движется в

противоположную сторону, а при $X = \frac{h_1}{\sqrt{3}}$ скорость жидкости обращается в нуль. Видимая скорость частицы на любом уровне равна

$$V_h = V_{ef} + \frac{V_{eo}}{2} \cdot \left(\frac{3x^2}{h_1^2} - 1 \right)$$

Так как скорость электрофореза по сечению камеры не меняется (рис.2.1^б), то профиль скорости движения частицы (рис.2.21^б) отличается от профиля скорости движения жидкости (рис.2.2.1^а) на величину смещения V_{ef} . Электрофоретическую подвижность исследуемых частиц дисперсных систем измеряли на стационарных уровнях в ячейке прямоугольного профиля. Графически эта зависимость $h_0/2h_1$ от $a/2h_1$ представлена пунктирной линией на рис.2.2.2.

Положение стационарных уровней определялось по теории Комагата (рис.2.2.2) и из градуированной кривой профиля скоростей: для градуировки прибора использовались сферические частицы полистирольного латекса в водном растворе KCl . Средняя по сечению камеры электрофоретическая подвижность определялась из соотношения:

$$U = \frac{U_h}{h}$$

где U_h - средняя электрофоретическая подвижность частиц.

U_i - сумма подвижностей частиц в электрическом поле.

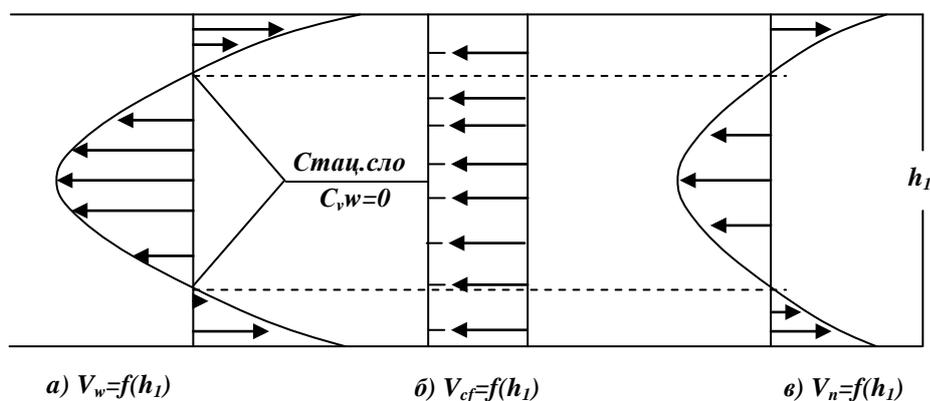


Рис.2.2.1. Схема распределения V_{eo} , V_{ef} и V_n по глубине измерительной камеры закрытого типа.

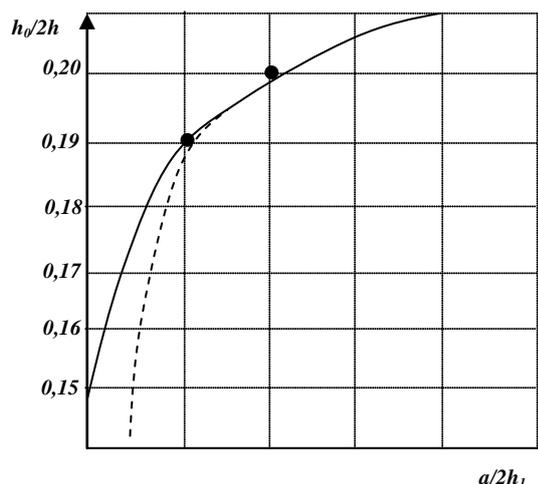


Рис.2 2.2. Номограмма для определения стационарного уровня, a - ширина измерительной камеры; $2h_1$ - высота камеры; h_0 - высота стационарного уровня

Ячейка с платиновыми электродами, схема которой приведена на рис.2.3 была изготовлена из изотропного плавленого стекла - кварца. Размеры измерительной камеры ячейки $20 \times 10 \times 0,363$ мм. Глубина камеры выполнена с большой точностью $0,365 = 0,002$ мм. Такая тщательная обработка необходима для обеспечения постоянства глубины локализации стационарных уровней.

Для снижения поляризации электродов и электролиза, электродные углубления 3 выполнены таким образом, чтобы увеличить площадь токонесящих электродов (рис.2.3). Верхней плоскостью камеры 2 служит покровное стекло 6, изготовленное из кварца, которое при измерении герметизируется парафином. Наблюдения за движением частиц в электрическом поле производилось с помощью микроскопа фирмы Amplival.

Смещение частиц Δl измерялось с помощью окулярной шкалы микроскопа при увеличении 20×20 с точностью ± 4 мм. Время перемещения частиц на расстоянии Δl измерялось секундомером с точностью $\pm 0,1$ с. Подвижность частиц определялась как среднее из 50 измерений в прямом и обратном направлениях. Источником постоянного регулируемого напряжения служил УИП-1 с выходным напряжением 0-600 В.

В работе также были задействованы современные физико-химические и аналитические методы исследования: потенциометрия, ИК-ПМР-спектроскопии, кондуктометрия, хроматография, электронная микроскопия, смачивание, межфазное натяжение, элементный и фазовый анализ и др.. . В работе также использованы методы общепринятые в нефтедобыче: мощность давления на корку и ее вес, сопротивление фильтрации и обводнению; влажность глины и общая влагоемкость; впитывание и фильтрация; время гелеобразования; термостойкость; химический состав воды и др.

ГЛАВА III ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Абсорбционные и электроповерхностные свойства полученных продуктов

Условия разделения дисперсных систем определяются величиной адсорбции ВМ ПАВ, структурой формирующихся на поверхности адсорбционных слоев, а также их влиянием на электроповерхностные свойства частиц. В связи с этим нами было проведено детальное исследование адсорбции различных интенсификаторов: ПЭО, МПАА, ПАГ-2,1, ПВБТАХ, ПДМВПМС и ПДМАЗМА из водных и водно-солевых растворов, а также их влияние на параметры двойного электрического слоя электрокинетический потенциал и поверхностную проводимость частиц.

Поскольку адсорбция полимеров - процесс медленный, то предварительно была изучена кинетика адсорбции ВМ ПАВ глинистыми частицами бентонита.

Исследование кинетики адсорбции ВМ ПАВ глинистыми частицами важны по нескольким причинам. Во-первых, кинетика адсорбции играет важную роль в процессе взаимодействия частиц дисперсных систем полимерами и часто определяет механизм данного процесса. Во-вторых, из-за различий во времени адсорбции полимеров на частицах различной природы во многих случаях удается добиться селективного образования агрегатов из частиц одного сорта в смеси с другими и тем самым осуществить селективное разделение минеральных смесей, что имеет важное значение в нефтедобывающей промышленности.

Ниже приведены данные по кинетике адсорбции нескольких типов высокомолекулярных веществ неионогенного полиэтиленоксида (ПЭО), катионных ПДМВПМС, ПДМАЭМА, анионных ПАГ-1,2 на поверхности частиц бентонита и каолина. Как следует из представленных графиков, адсорбционное равновесие устанавливается достаточно быстро - от 2 до 24 часов. Наиболее быстро достигается область адсорбционного равновесия в случае ПДМВПМС. ПДМАЭМА, ПАГ-1,2 на поверхности каолина (рис.3.4-

3.6), значительно медленно при переходе полиэтиленоксидов обеих молекулярных масс на поверхности бентонита (рис.3.1-3.3). Попытаемся для двух крайних случаев: полиэтиленоксида на поверхности бентонита и ПАГ-1,2 на поверхности каолина произвести некоторую теоретическую оценку кинетических параметров перехода полимера на поверхность адсорбентов.

При рассмотрении кинетики адсорбции полимеров следует учитывать как время диффузии макромолекул к поверхности частиц, так и собственно кинетику адсорбции, т.е. время, необходимое для достижения равновесного состояния адсорбированного ВМС в поверхностном слое. Измеряемая на опыте величина адсорбции является действием обеих указанных фактов. Интересно выявить хотя бы приблизительно их относительный вклад в удельную адсорбцию полимеров.

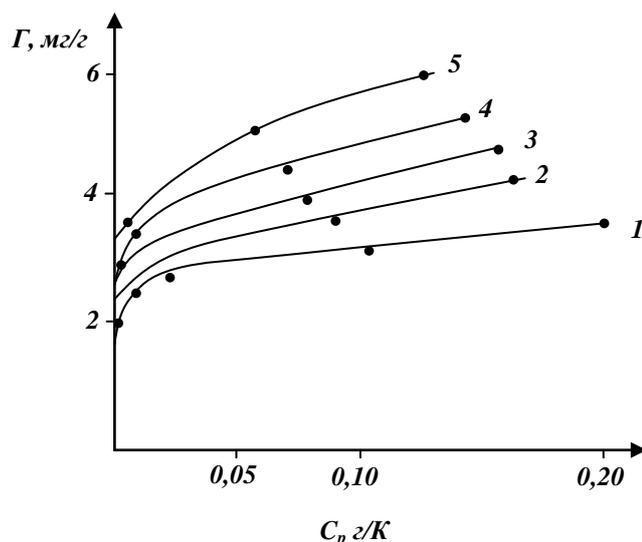


Рис.3.1. Изотермы адсорбции ПЭО с $M=1,5 \cdot 10^6$ частицами бентонита при различной продолжительности контакта полимера с частицами: 1 – 10 мин., 2-20 мин, 3-30 мин, 4-1 час, 5-24 час.

Согласно Грегори [6] при добавлении раствора полимера к дисперсии можно условно выделить следующие стадии: 1. Смешивание (распределение) макромолекул полимера между частицами; 2. Адсорбция полимерных сегментов на поверхности частиц; 3. Перераспределение адсорбированных цепей, т.е. переход конформации макромолекул от их исходного состояния в растворе до равновесия или близкого к равновесному на поверхности, 4.

Столкновение частиц с адсорбированным полимером с образованием агрегатов.

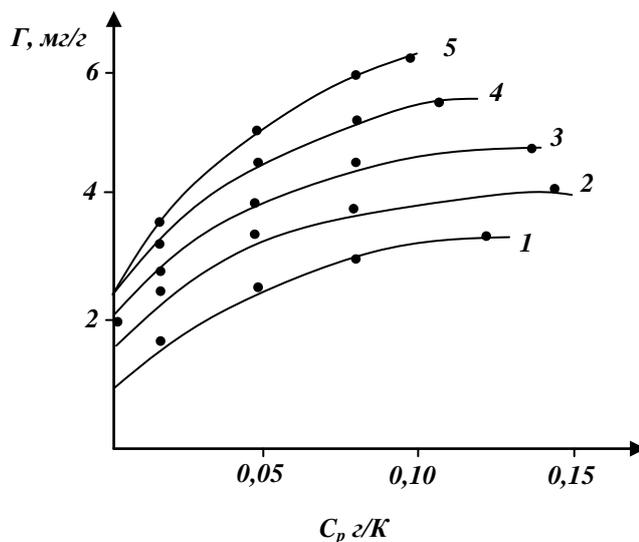


Рис. 3.2.Изотермы адсорбции ПЭО с $M=2,6 \cdot 10^6$ частицами бентонита при различной продолжительности контакта полимера с частицами: 1—10 мин., 2-20 мин, 3-30 мин, 4-1 час.5-24 час

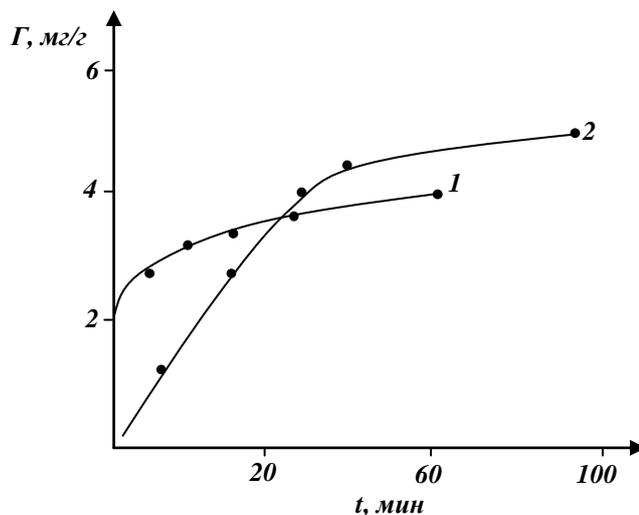


Рис. 3.3.Кинетика адсорбции ПАГ-1 (1,2) и ПАГ-2 (3,4) на поверхности фракционированного каолина. Исходная концентрация полимера: г/л: 1,3-0,125; 2,4-0,250. Исходная концентрация дисперсной фазы 5 г/л.

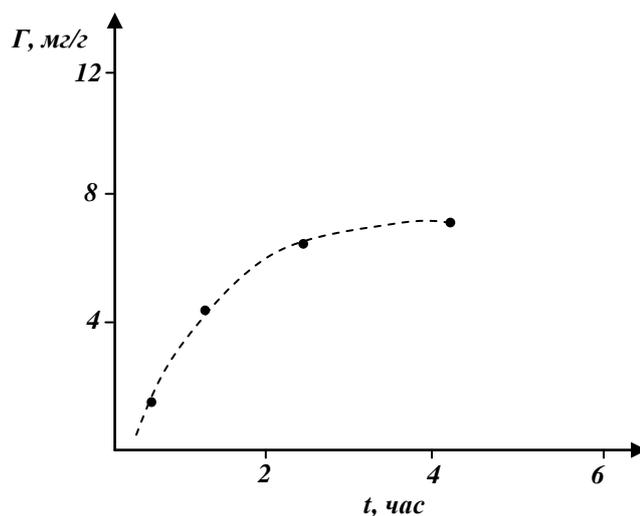


Рис. 3.4. Зависимость адсорбции ПЭО с $M=2,0 \cdot 10^6$ на бентоните при различных концентрациях полимера от продолжительности его контакта с адсорбентом. Концентрация полимера в мг/л. 2-20%.

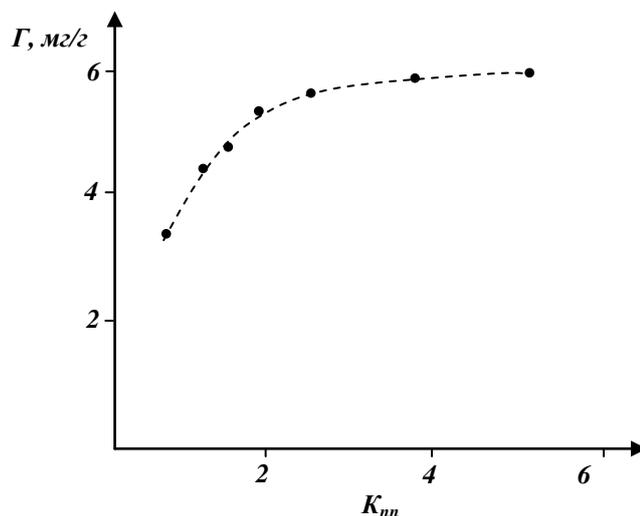


Рис 3.5 Кинетика адсорбции ПДМВПМС на поверхностно-фракционированного каолина, концентрация дисперсной фаз – 0,75%. Исходная концентрация ПДМВПМС - 0,125 г/л.

Обычно применяемое на практике смешение малого объема раствора ВМ ПАВ со сравнительно большим объемом дисперсии требует определенного времени, в течение которого на поверхности некоторых частиц может адсорбироваться избыточное количество полимера, что приводит к их стабилизации во избежание этого осложнения в наших опытах быстро смешивались равные объемы дисперсии и раствора полимера.

Структура формирующихся на поверхности частиц глинистых минералов адсорбционных слоев определяется величиной адсорбции ВМС. В связи с этим нами было проведено детальное исследование адсорбции различных реагентов: ПЭО, ПАГ, ПДМВПМС и ПДМАЭМА из водных растворов.

Поскольку адсорбция полимеров - процесс медленный, поэтому была изучена кинетика адсорбции ВМС глинистыми частицами бентонита и это дает возможность во-первых определить механизм данного процесса. Во-вторых, из-за различной во времени адсорбции полимеров на частицах различной природы во многих случаях удается добиться селективного образования агрегатов из частицы одного сорта в смеси с другими.

Ниже приведены данные по кинетике адсорбции нескольких типов ВМС неионогенного полиэтиленоксида ПЭО, катионных ПДМВПМС, ПДМАЭМА, анионного ПАГ-1,2 на поверхности частиц бентонита и каолина (рис.3.13). Как следует из рисунков, адсорбционное равновесие устанавливается достаточно быстро – от 2 до 24 часов. Наиболее быстро достигается область адсорбционного равновесия в случае ПДМВПМС, ПДМАЭМА, ПАГ на поверхности каолина, значительно медленно при переходе ПЭО на поверхности бентонита.

Можно предположить, что кинетика адсорбции полимеров, по крайней мере, в начальный период процесса, когда покрытие поверхности еще низкое, контролируется диффузией, т.е. в этих условиях скорость адсорбции будет зависеть от скорости подхода полимерных молекул к поверхности. По мере ее заполнения скорость адсорбции будет падать из-за уменьшения числа доступных для сегментов мест. Иначе говоря, можно ожидать замедление адсорбции во времени: это и наблюдается в наших опытах после 40-60 минут контакта макромолекул ПЭО с частицами бентонита (рис.3.4.).

Очевидно, скорость адсорбции будет определяться числом встреч частица-макромолекула за единицу времени и в единице объема, т.е.

$$J = K_{1,2} N_1 N_2 \quad (1)$$

где N_1 – число частиц и N_2 – число макромолекул в единице объема:
 $K_{1,2}$ - константа скорости.

Таким образом, с ростом концентрации полимера в растворе скорость адсорбции должна расти. Это, как видно из рис. 3.4.-3.5. действительно имеет место на опыте, особенно при малых концентрациях полимера в растворе.

Константа скорости адсорбции может быть вычислена по уравнению для кинетического процесса столкновения неодинаковых сфер, справедливому для транспорта, контролируемого диффузией [29].

$$K_{1,2} = (2 \kappa T / 3 \eta)(a_1 + a_2)^2 / a_1 a_2 \quad (2)$$

где κ – константа Больцмана; T – абсолютная температура; η – вязкость среды; a_1 a_2 — радиусы частиц и полимерного клубка, соответственно.

Предполагая, что концентрация частиц в системе неизменна (т.е. не происходит агрегация частиц в ходе адсорбции) и что константа скорости адсорбции не зависит от покрытия поверхности полимера, можно найти выражение для времени t_A , необходимое для адсорбции f доли добавленного полимера:

$$t_A = -\ln (1 - f) / K_{1,2} N_1 \quad (3)$$

Предположения, лежащие в основе уравнения (2), довольно грубое предположение, так как вследствие агрегации частиц в присутствии полимера как число частиц в единице объема, так и суммарная поверхность, доступная для адсорбции, будет уменьшаться, что приводит к снижению $K_{1,2}$. Оба эти фактора приводят к тому, что действительное время, необходимое для адсорбции данного количества (доли) введенного полимера гораздо больше.

В табл. 3.1. приведены значения t_A , соответствующие различной степени извлечения из раствора полимера частицами бентонита и каолина.

Таблица 3.1

Кинетические параметры адсорбции ПЭО и ПАГ-2 частицами
каолина и бентонита

Частица	$a_{1,м}$	$a_{2,м}$	$N_1, \text{ частиц, м}^3$	$K_{1,2} \text{ м}^3/\text{с}$	f	$t_A, \text{ с}$
Каолина	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{16}$	$2,9 \cdot 10^{-18}$	0,2	1,44
	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{16}$	$2,9 \cdot 10^{-18}$	0,8	37,0
Бентонита	$3 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{-17}$	0,8	0,15

Как видно, для упрощающих условий, положенных в основу вывода уравнения (3) адсорбция 90% введенного ПЭО на частицах бентонита достигается за 0,15 сек. Адсорбция 10% ПАГ на каолине происходит в течение 1,44 сек. 90% того же полимера – за 37 сек. При расчетах частицы бентонита и каолина принимались за сферические. Видно, что приведенные значения времени гораздо меньше наблюдаемых на опыте величины t_A .

Таким образом, установлены кинетические закономерности адсорбции различных классов высокомолекулярных ПАВ дисперсной фазой бентонита и каолина из водных растворов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что адсорбция ПЭО частицами бентонита, ПАГ частицами каолина определяется в основном не диффузией макромолекул к поверхности, а вторичными процессами перераспределения адсорбированных гетеродисперсных макромолекул во времени – вытеснением менее крупных молекул более крупными. Первый процесс обычно происходит довольно быстро и заканчивается в зависимости от размера частиц и их концентрации в течение нескольких десятков секунд, второй протекает гораздо медленнее (десятки минут и часы) и приводит к существенному росту удельной адсорбции.

Отмеченные особенности необходимо учитывать при проведении процесса интенсификации нефтеотдачи продуктивного пласта, когда время контакта реагентов с частицами глинистых минералов ограничено минутами.

Остановимся более подробно на форме изотермы адсорбции указанных полимеров (ПЭО, МПАА, ПВБТАХ, ПДМАЭМА и ПАГ-1,2) на поверхности частиц исследованных глинистых суспензий (рис.3.1-3.2, 3.7-3.10, 3.12). Изотермы адсорбции ПЭО на поверхности частиц бентонита приведены на рис.3.7. Как видно, начальный участок изотерм адсорбции совпадает с осью ординат, что является свидетельством полного поглощения введенного полимера при его низких концентрациях в системе. Затем наблюдается постоянный рост удельной адсорбции Γ с уменьшением наклона кривых Γ (С) по мере увеличения равновесной концентрации ВМС в растворе, Истинное адсорбционное насыщение ("плато") в условиях описанных опытов не достигается (рис. 3.13). Максимальная величина адсорбции в исследуемой области концентраций полимеров для наиболее высокомолекулярных образцов ПЭО ($M=3 \cdot 10^6$) достигает 0,9 мг/м для бентонита. Поскольку в адсорбционных опытах использовались малые добавки полимера, следует ожидать преимущественной адсорбции индивидуальных макромолекул, на что указывает и вид адсорбционных кривых (отсутствие перегибов и экстремумов).

Из данных рис.3.7 четко прослеживается влияние M полимера на адсорбцию (рис.3.14) с увеличением степени полимеризации количества поглощенного ПЭО растет, что свидетельствует о возрастании сродства полимера к адсорбенту с ростом молекулярной массы. Изотермы адсорбции поддаются спрямлению в координатах приведенного уравнения Ленгмюра $C_p/\Gamma = 1/\Gamma_{00} B + C_p / \Gamma_{00}$. Вычисленное таким способом "истинное" значение Γ составляет 26,55,60 мг/г для образцов с $M= 0,3 \cdot 10^6$; $1,5 \cdot 10^6$, $3,0 \cdot 10^6$ соответственно, что, несколько больше опытных величин адсорбции в области, близких к насыщению. Следовательно можно считать, что ПЭО адсорбируется со своей прочно связанной гидротационной сферой, составляющей две молекулы воды на звено. Посадочная площадка такого звена составляет $0,28 \text{ нм}^2$. Отсюда легко подсчитать, что предельная величина адсорбции ПЭО при условии максимальной плотности упаковки

звеньев на поверхности не может быть больше $0,24 \text{ мг/м}^2$. Это в несколько раз меньше наблюдавшихся в наших опытах величин ($0,9 \text{ мг/м}^2$). Эта оценка в сочетании с результатами измерения - потенциала полимеросодержащих частиц свидетельствуют об образовании достаточно толстых адсорбционных слоев ПЭО на изученных поверхностях.

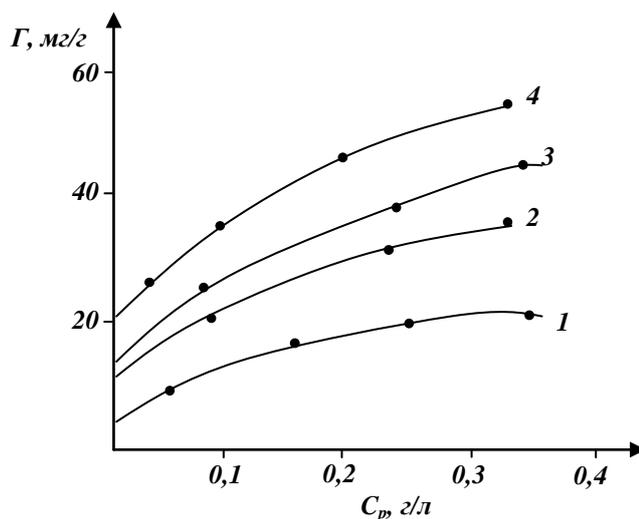


Рис.3.7. Зависимость величины адсорбции ПЭО частицами бентонита от концентрации полимера в растворе, молекулярная масса ПЭО:

1 - $0,5 \cdot 10^6$, - $1,5 \cdot 10^6$, 3 - $2,2 \cdot 10^6$, 4 - $3,0 \cdot 10^6$

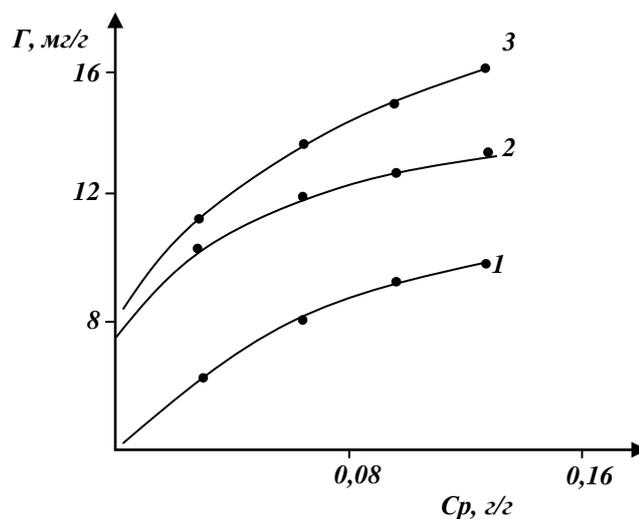


Рис. 3.8. Изотерма адсорбции МПАА (1), с $M = 1,5 \cdot 10^6$ ПЭО (2), ПВБТАХ (3) на частицах, бентонита.

На рис.3.8 для сравнения приведены результаты исследования адсорбции неионного ПЭО, слабозаряженной анионной формы МПАА и

катионных ПВБТАХ частицами бентонита из водных растворов в интервале равновесных значений рН 6,7–7 т.е. при наблюдавшихся в этих "естественных", некоррелированных значениях рН. Молекулярные массы использованных реагентов были одного порядка:

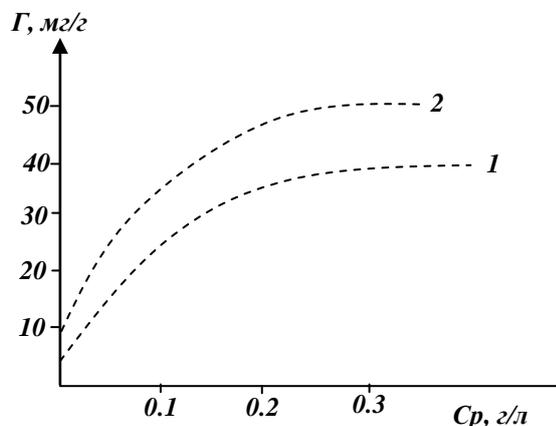


Рис.3.9. Изотерма адсорбции ПДМВПМС (1) и ПДМАЭМА (2) на фракционированном каолине

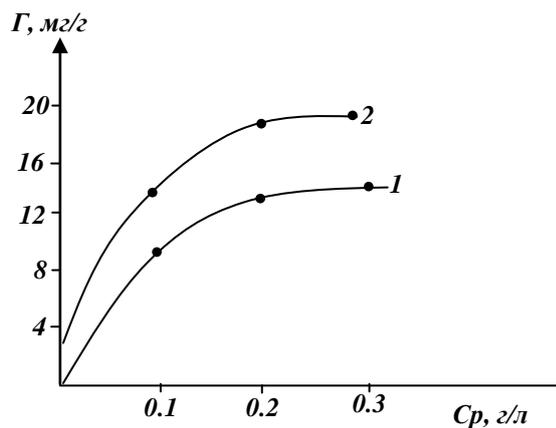


Рис.3.10. Изотерма адсорбции ПАГ-1,2 на частицах фракционированного каолина, 1-ПАГ-1, ПАГ-2,2

Кинетика адсорбции ПДМВПМ – (3) и ПДМАЭМА – (4) на поверхности-фракционированного каолина, концентрация дисперсной фазы – 0,75 %. Исходные концентрации ПДМВПМС и ПДМАЭМА – 0,125 г/л, соответственно.

Кинетика адсорбции ПАГ-1 – (5, 6) и ПАГ-2 – (7, 8) на поверхности-фракционированного каолина. Исходная концентрация полимера, г/л: 5, 7 – 0,125; 6, 8 – 0,250. Исходная концентрация дисперсной фазы 5 г/л.

МПЭО= $1,5 \cdot 10^6$, МПАА= $1,5 \cdot 10^6$, МПВБТАХ= $0,3 \cdot 10^6$.

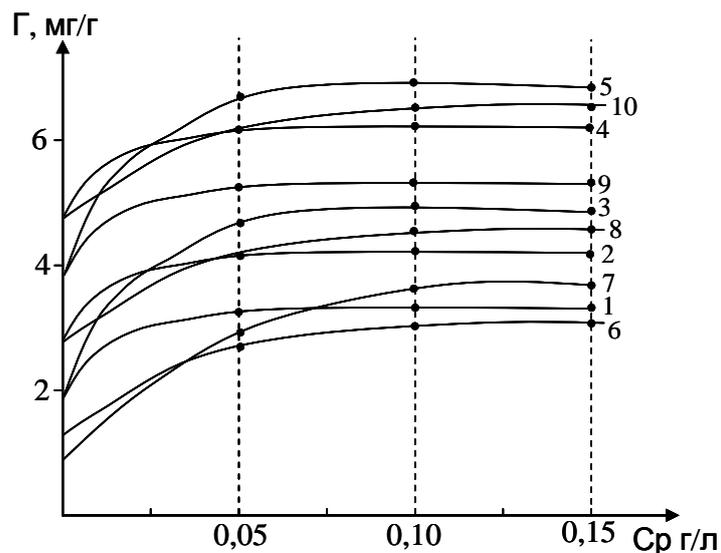


Рис.3.11. Изотермы адсорбции ПЭО с $M=1,5 \cdot 10^6$ и $2,6 \cdot 10^6$ частицами бентонита при различной продолжительности контакта полимера с частицами:

для $M = 1,5 \cdot 10^6$ – 1 - 10 мин; 2 – 20 мин; 3 – 30 мин; 4 – 60 мин; 5 – 1440 мин.

для $M = 2,6 \cdot 10^6$ – 6 - 10 мин; 7 – 20 мин; 8 – 30 мин; 9 – 60 мин; 10 – 1440 мин.

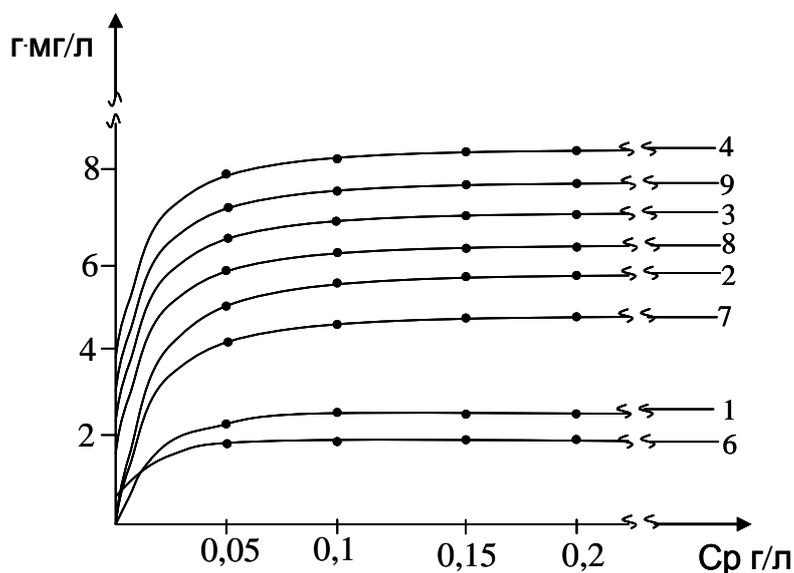


Рис.3.12. Зависимость адсорбции ПЭО с $M = 2,0 \cdot 10^6$ на бентоните при различных концентрациях полимера от продолжительности его контакта с адсорбентом. Концентрация полимера в мг/л; 1 – 5,0 %; 2 – 20 %;

Как видно, по величине адсорбции полимеры располагаются в ряд: ПВБТАХ, ПЭО, МПАА. Это отличие в Γ связано в первую очередь с различием химической природы и заряда макромолекул. Из исследуемых реагентов лучше всего адсорбируется катионный ПВБТАХ, несмотря на то, что его M в пять раз меньше молекулярной массы ПЭО, МПАА (рис.3.14).

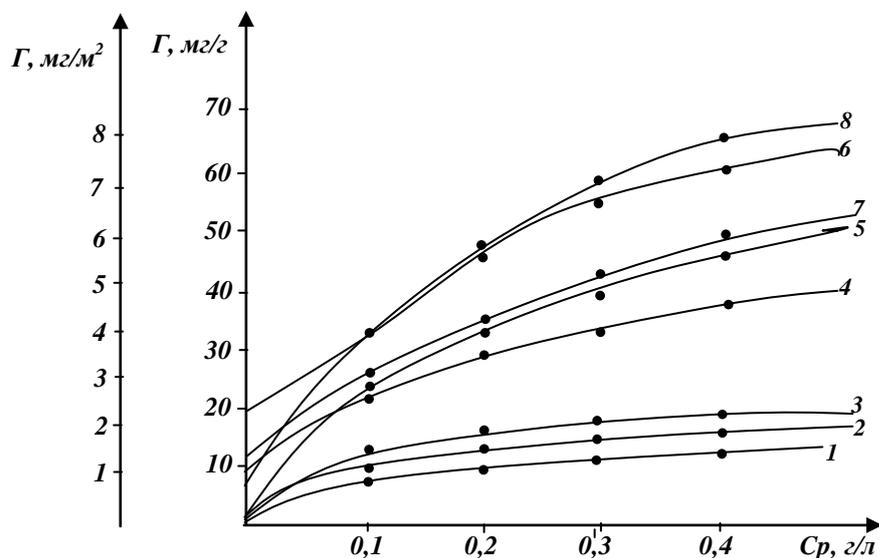


Рис.3.13. Зависимость удельной и равновесной адсорбции на глинистых минералах от концентрации высокомолекулярных ПАВ.

Кривые получены при адсорбции ВМ ПАВ на каолине 1-ПАГ1,2-ПАГ-2; 3-ПЭО (молекулярная масса= $0,5 \cdot 10^6$) 4-ПЭО (молекулярная масса= $1,5 \cdot 10^6$) 5-ПЭО (молекулярная масса= $3 \cdot 10^6$); 6-ПЭО (молекулярная масса= $3,5 \cdot 10^6$), 7-8 адсорбция ПАГ-2 на фракционированном каолине.

Это свидетельствует об определенном вкладе в адсорбционное взаимодействие электрического фактора. Близкие к ПВБТАХ величины адсорбции наблюдаются для неионного ПЭО что можно объяснить значительной деформируемостью его гибкоцепных макромолекул при переходе на поверхность, обеспечивающий размещение достаточного количества макромолекул на единице площади. Хуже адсорбируется МПАА. Причиной этого может быть как наличие одноименного с поверхностью заряда макромолекулы, так и большая по сравнению с ПЭО жесткость полимерных цепей МПАА.

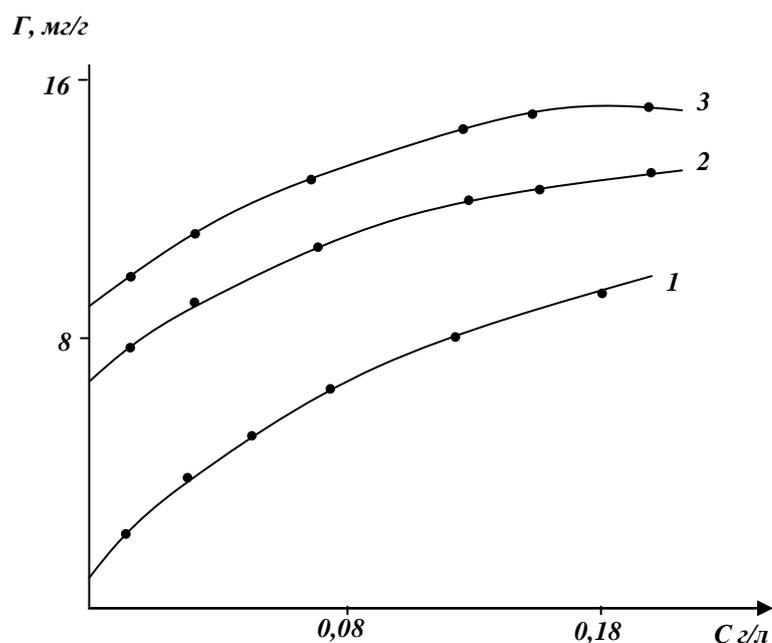


Рис. 3.14. Изотерма адсорбции ПАА (1), с $M=1,5 \cdot 10^6$, ПЭО (2), ПВБТАХ (3) на частицах бентонита

Аналогичные зависимости наблюдаются и для других исследованных объектов. Так, при адсорбции ПЭО обеих молекулярных масс на поверхности бентонита изотермы адсорбции не выходят на насыщение, -наблюдается лишь область псевдоплато (рис.3.1-3.2). Для случаев ПДМАЗМА, ПВБТАХ и ПАГ-1,2 на поверхности частиц каолина обнаружена тенденция выхода изотермы на плато при значительных (более 0,3-0,4 мг/г) равновесных концентрациях полимера в системе (рис.3.9-3.10). Величины адсорбции полимеров в области псевдоплато при сравнениях C_p зависят как молекулярной массы полимеров, так и от соотношения зарядов поверхность - макромолекула (макро-ион). Для каолина указанные величины адсорбции полимеров возрастает в ряду: ПАГ-1,2 > ПДМВПМС > ПДМАЭМА. Одной из важных характеристик является протяженность изотерм по оси ординат, свидетельствующая как указывалось выше, о сродстве макромолекул к поверхности. Этот параметр, помимо теоретического, имеет и важное прикладное значение. Связано это с тем, как правило, стабилизация дисперсии и при ее агрегации требуется максимально возможный переход полимера на поверхность и минимальный в интермицеллярную жидкость. Это дает

возможность снизить расход реагента и обеспечить минимально возможное содержание его и жидкости (очищаемой воде, что, в ряде случаев является одним из условий безопасного использования реагентов).

Изменение ионной силы раствора может оказывать определенное влияние на величину адсорбции полимера на поверхности частиц дисперсной фазы и, как следствие, устойчивость полимерсодержащих дисперсий. При рассмотрении влияния ионной силы раствора на адсорбцию (ПЭО на заряженной поверхности необходимо принять во внимание два эффекта: с одной стороны, изменение ДЭС (т.е. влияние заряда и энергии адсорбции макроионов), с другой стороны изменение (сжатие) макромолекулярных клубков вследствие экранирования заряда электролита. Как показано теоретически увеличение концентрации электролита приводит к уменьшению электрической составляющей энергии - адсорбции полиэлектролитов из-за сжатия ДЭС адсорбента и уменьшения заряда макроиона. В то же время, с ростом концентрации золь ухудшается качество растворителя и одновременно с этим уменьшаются размеры макромолекулярных клубков в растворе, что обеспечивают возможность большему количеству полимера разместиться на данной поверхности. Исходя из этого, следует: ожидать экстремальных, проходящих через максимум, зависимостей величин адсорбции от концентрации электролита в растворе, что и наблюдается на опыте. Подобная зависимость $\Gamma(\text{СКСИ})$ была обнаружена при адсорбции солей карбоксиметилцеллюлозы на поверхности меламинформальдегидных частиц.

При увеличении ионной силы раствора от 10^{-3} до 10^{-1} моль/л (по КСI) величина адсорбции ПЭО на поверхности бентонита монотонно снижается: суммарное снижение величины адсорбции ПЭО в этом интервале составляет 30-40%. Уменьшение адсорбции неионных полимеров (ПЭО, ПВС с ростом концентрации электролита в системе было обнаружено и для других систем, например, золь йодистого серебра, частиц двуокиси кремния. Это находится

в полном согласии с описанными выше теоретическими представлениями о влиянии неорганических электролитов на адсорбцию полимеров.

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости учета осложняющего влияния добавленных солей на адсорбцию заряженных и незаряженных полимеров, и, соответственно условия агрегирования дисперсий ВМ ПАВ.

Сведения о влиянии адсорбированного полимера на структуру ДС частиц в самом строении полимерной оболочки на поверхности могут быть получены на основе электрокинетических и кондуктометрических измерений. Они позволяют также судить о вкладе электрического фактора в механизм стабилизации частиц в присутствии полимерных добавок. Данные о влиянии адсорбции ВМС на электрофоретическую подвижность и ξ - потенциал частиц бентонита приведены на рис.3.15. Поскольку в условиях проведенных опытов значение параметра χ_a было много больше единицы, а величина критерия Reg составляет 0,1-0,2, то переход от U к ξ осуществляли без учета поляризации ДС. Как видно из рис.3.15. добавки неионного ПЭО приводят к закономерному снижению ξ - потенциала частиц бентонита. Наиболее резкое снижение ξ - потенциала на первые, сравнительно небольшие порции добавленного полимера. Последующее увеличение количества введенного ВМС приводит к слабому снижению ξ -потенциала. Подобный характер изменения $\xi(C)$ наблюдали на поверхности гидрофобных частиц [115]. Степень снижения ξ - потенциала при одной и той же концентрации полимера в системе возрастает с ростом M образца. Это обусловлено как увеличением адсорбции полимера с ростом его M , так и утолщением при этом, адсорбционных полимерных слоев.

Введение в указанную дисперсию слабоанионного МПАА (рН=7-7,1) приводит к резкому снижению ξ - потенциала бентонита в области малых добавок, которое при $C > 3,0$ мг/г сменяется ростом отрицательного значения ξ -потенциала (рис.3.16). Возрастающие добавки катионных ПВБТАХ

обуславливают резкое снижение электрокинетического потенциала и перезарядку частиц, сопровождающуюся ростом положительного ξ -потенциала. В случае бентонита после достижения максимума наблюдается неизменность хода кривых, $\xi(C)$.

Рассмотрим теперь возможные причины наблюдаемых изменений ξ -потенциала при адсорбции ВМС, Снижение ξ - потенциала при адсорбции неионного ПЭО и слабоанионного МПАА обусловлено формированием на поверхности дисперсных частиц адсорбционных полимерных слоев возрастающей толщины, приводящих к значительному отодвиганию плоскости скольжения вглубь раствора. Для частиц суспензии при малых ГМПАА - этот фактор преобладает над ростом потенциала вследствие увеличения заряда поверхности при адсорбции одноименно заряженных макроионов. Дальнейший после перезарядки рост ξ -потенциала бентонита при добавках ПВБТАХ обусловлен накоплением в приповерхностном слое заряженных звеньев полиэлектролита.

Характерно, что качественно аналогичные зависимости отмечены при адсорбции на поверхности бентонита и Na-каолина катионных ПАВ и полиэлектролитов. Снижение электрокинетического потенциала частиц наступает при тем меньших содержаниях ПАВ и ВРП, в системе, чем выше молекулярная масса добавки. Пороги коагуляции γ -1% суспензий бентонита в Na-формы каолина и соответствующие им величины электрокинетического потенциала приведены в таблицах 3.2-3.3

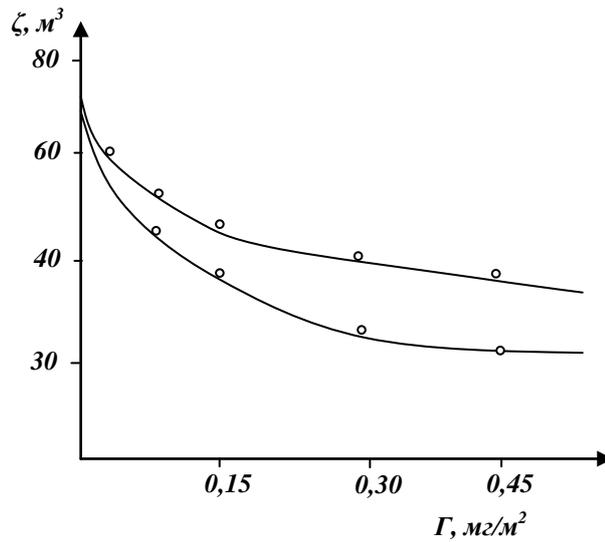


Рис.3.1.5. Зависимость потенциала частиц суспензии бентонита (1,2) от количества адсорбированного ПЭО I - M 0,5-10⁶, 2- M.= 3•10⁶

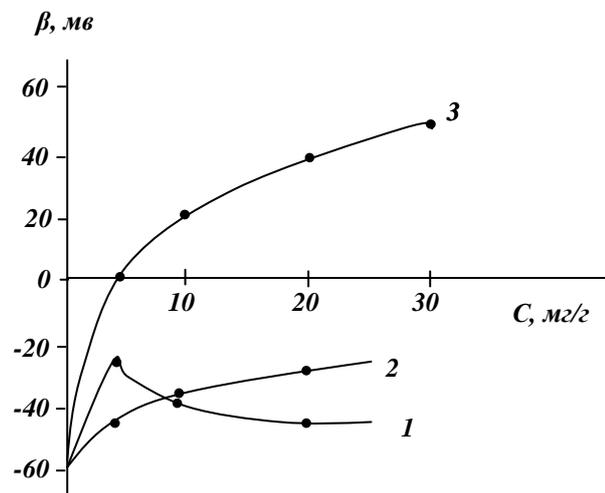


Рис. 3.16. Зависимость потенциала частиц бентонита от количества МПАА (1), ПЭО с M = 1,5·10⁶ (2) ПВБТАХ (3), отнесенного к 1 г дисперсной фазы.

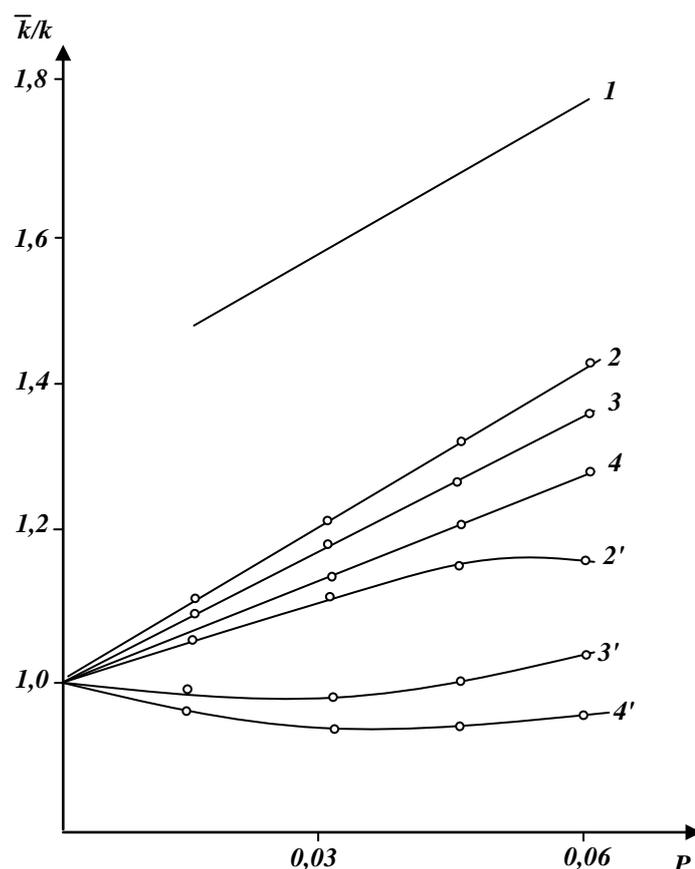


Рис. 3.17. Зависимость относительной электропроводности суспензии бентонита от объемной доли твердой фазы при концентрации КСІ в системе в моль/л: 1- 10^{-4} , 2- $4-0,015$, 2¹- 4^1 , $-0,075$ М адсорбированного ПЭО: $4,4^1-0,3 \cdot 10^6$, $2,2^1-3 \cdot 10^6$; $3,3^1 - 1,5 \cdot 10^6$

На рис. 3.17 приведены данные показывающие влияние адсорбции ПЭО на электропроводность суспензии бентонита. Угол наклона кривых относительной электропроводности снижается даже при небольших добавках полимера. Возможно этот эффект обусловлен усилением степени агрегации частиц вследствие агрегации ВМ ПАВ. Введенное количество полимера целиком адсорбируется дисперсной фазой, однако такое покрытие поверхности недостаточно для стабилизации суспензии (обычно стабилизация наступает при $\Gamma < 0,4-0,5$ мг/м²).

Чем больше количество поглощенного ВМС, тем значительнее снижение наклона кривых k/k . Уменьшение вклада поверхностной проводимости в электропроводность объясняет факт снижения k/k от (P)

суспензии при добавлении к ней полимера. Это связано с влиянием двух эффектов: роста агрегации частиц и снижение поверхностного тока вследствие формирования на поверхности достаточно толстых адсорбционных слоев с иммобилизованной в них жидкостью. Возрастающее снижение относительной электропроводности по мере увеличения степени полимеризации адсорбирующегося ПЭО по-видимому, объясняется тем, что макромолекулярные клубки ПЭО при адсорбции на гидрофильной поверхности бентонита не очень сильно деформируются, т.о. образцы с большой М образуют более толстые адсорбционные слои.

Таблица 3.2.

Пороги коагуляции и значения ξ -потенциала 1 % суспензии бентонита в присутствии полиэлектролитов

ПЭ	ПЭО	ПВБТАХ	МПАА	ПМВ ПХ-1	ПМВПХ-2	ПМВПХ-3
γ , мг/г	0,35	0,30	1,50	0,45	0,52	0,65
ξ , мВ	30,0	15,0	25,0	16,0	17,0	20,0

Таблица 3.3

Пороги коагуляции и значения ξ -потенциала 1% суспензии Na-каолина в присутствии полиэлектролитов

ПЭ	ПЭО	ПВБТАХ	МПАА	ПМВ ПХ-1	ПМВПХ-2	ПМВПХ-3
γ , мг/г	0,35	0,25	1,20	0,40	0,45	0,60
ξ , мВ	26,0	14,0	22,0	14,0	16,0	18,0

ГЛАВА IV. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1. Технология непрерывного способа получения сульфо- и аминометилированных производных модифицированного полиакриламида

Принципиальная технологическая схема непрерывного способа получения сульфо- и аминометилированных производных МПАА приведена на рис.4.1.

В реактор (1) снабженный якорной мешалкой, паровой рубашкой и холодильником (2), через расходомер, (4) поступает вода. При температуре 90-95 °С в реактор (1) взвешанный в весах (3) по порциям подается ПАА. После полного растворения полимера в реакционную массу вводится расчетное количество персульфата калия. Процесс модификации- деструкция макромолекулы ПАА протекает в течение 1-1,5 ч., при температуре 40-45⁰С. После завершения реакции деструкции водный раствор модифицированного препарата поступает в емкость – накопитель 5).

Для получения сульфо- и аминометилированных производных МПАА из емкости накопителя (5) водный раствор МПАА самотеком поступает в реактор (6), снабженный якорной мешалкой, паровой рубашкой и холодильником (7). В реактор (6) из мерника (8) по порциям вводится расчетное количество 40 %-ного формалина, с целью получения метилолпроизводного МПАА. Процесс получения метилолпроизводного МПАА протекает в течение 2ч., при температуре 60-70⁰С. После завершения реакции получения метилолпроизводного МПАА в реакционную массу из бункера (10) при постоянном перемешивании порциями подается натрий сульфит, взвешанный на весах (11). Процесс получения сульфометилированного производного МПАА протекает в течение 3-3,5 ч., при температуре 75-80⁰С. Аминометилированный производный МПАА синтезируется также метилолпроизводный МПАА из мерника (9) подается расчетное количество диэтанолamina. Реакцию аминометилирования проводят в течении 3-3,5 ч., при температуре 60-70⁰С. После полной гомогенизации реакционной массы и

окончания реакции готовый продукт упаковывается и отправляется на склад готовых продуктов.

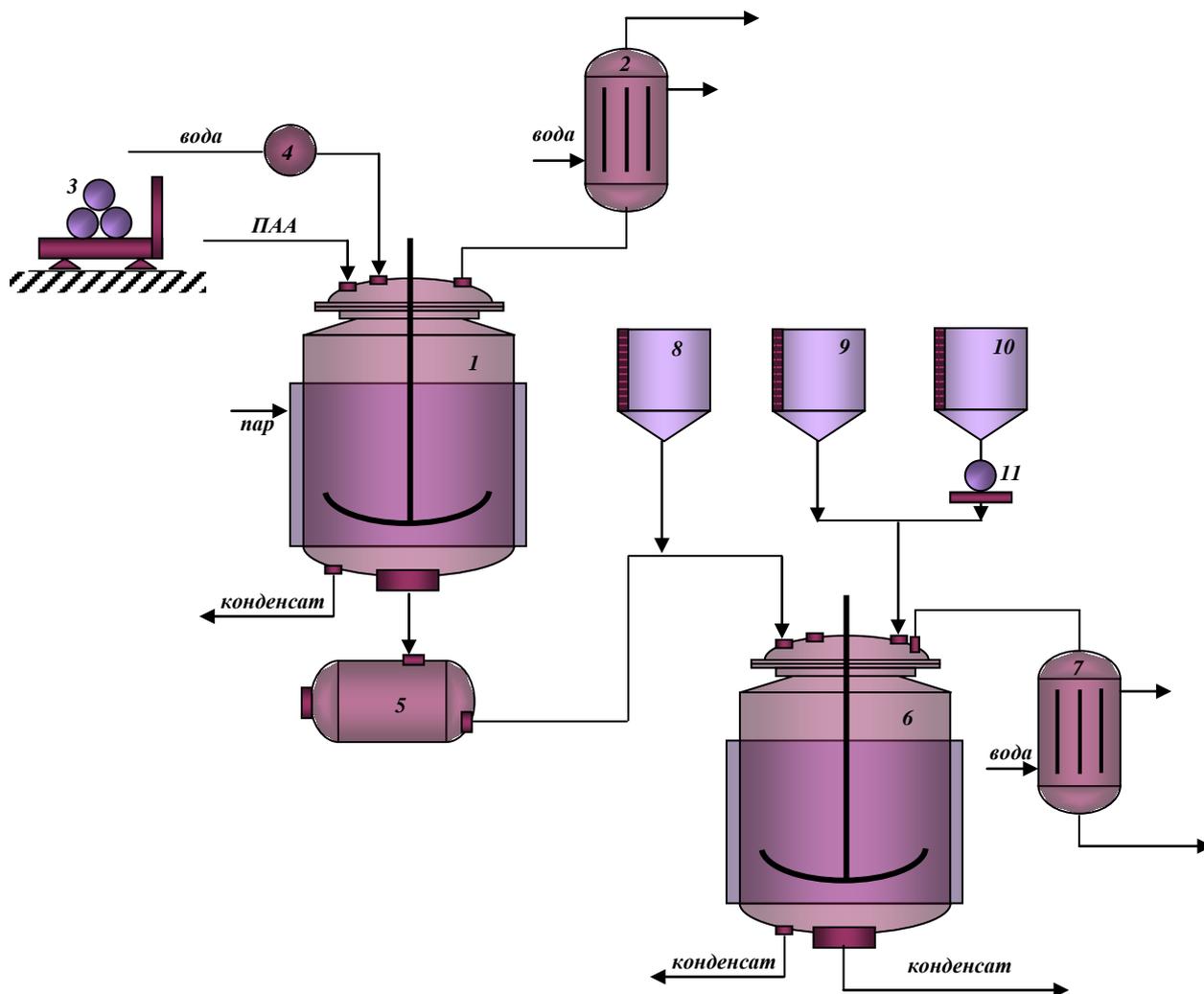


Рис.4.1 Принципиальная технологическая схема получениясульфо- и аминопроизводных МПАА.

1,6- реактор, 2,7- холодильник, 3,11- весы, 4- расходомер для воды, 5- емкость накопитель, 8,9- мерник, 10- бункер для раствора сульфита натрия.

После получения метилопроизводного МПАА в реактор (6) подается расчетное количество диэтанолamina из мерника (9). Анионное производное МПАА получается при температуре 60-70⁰С в течение 3 ч.

Нормы расхода и материальный баланс насульфо-и-аминометилированных реагентов МПАА.

Учитывая вышеприведенные лабораторные и технологические данные по полученным реагентам МПАА покажем расчет материального баланса и нормы расхода сырья и материалов.

В табл. 4.1. показан материальный баланс для производства 1 т сульфо- и аминотилированных реагентов МПАА. При своде нормы расходов сырья и материалов на 1тн реагентов взята за основу 2% ный водный раствор МПАА, при этом в случае сульфометилорования МПАА содержание полученного основного вещества (реагента) составляет 65,5 кг в 1 т, аминотилированного реагента 50,35 кг в т.

В процессах применения реагентов в производственных условиях учитывается вышеизложенное содержание основных веществ (реагентов).

Таблица 4.1

Материальный баланс для 1т (2% основного вещества) сульфо- и аминопроизводных МПАА

№	Исходное сырье и материалы входящие	Расходная норма кг	
		Сульфопроизводные МПАА	Аминопроизводные МПАА
1	МПАА, в том числе а) абсолютно сухой МПАА	20	20
	б) прочие включения	20	20
2	Формалин (40% - ный) а)абсолютно сухой формалин	8,5	8,5
	б)прочие включения, вода	12,75	12,75
3	Натрий сульфит а)абсолютно сухой натрий сульфит	35	-
	б)вода	3,15	-
	в)примеси	2,15	-
4	Диэтаноламин а) диэтаноламин (100%)		29,50
	б) вода		3,15
	в) примеси		2,10
5	Вода	885,70	991,65
6	Итого	1000	1000
Продукты входящие			

1	Основной реагент	63,5	50,35
2	Примеси	3,49	22,10
3	Вода	901,60	927,55
Итого		1000,0	1000,0

Таблица 4.2

Условие получения сульфо- и аминопроизводных МПАА.

№	Наименование позиций	Сульфопроизводный МПАА	Аминопроизводственный МПАА
1	Растворение МПАА а) температура, °С б) время, час	90-95 1,0-1,5	90-95 1,0-1,5
2	Метелирование МПАА а) температура, °С б) время, час	60-70 2,0	60-70 2,0
3	Сульфирование метилпроизводного МПАА а) температура, °С б) время, час	75-80 3-3,5	- -
4	Аминирование метилпроизводного МПАА а) температура, °С б) время, час	- -	60-70 -3,0-3,5

Выбор ПАВ, ПЭ и полиэлектролитных комплексов в качестве материала для создания нефтewытесняющих реагентов и систем обусловлен, прежде всего, их высокой эффективностью, универсальностью, стабильностью, наличием и доступностью сырья в Узбекистане для их производства, а также свойствами этого класса соединений, связанными с синергетико-кооперативным характером взаимодействия химически комплементарных макромолекул и возникающим, благодаря этим воздействиям, уникальным возможностям для высокоэффективных реагентов пролонгированного действия способных в 10-20 раз снизить расходные нормы воды, необходимой для заводнения пласта.

В данной работе использован метод целенаправленного синтеза широкого набора ВМ ПАВ с большим числом переменных молекулярных параметров. таких как макроструктура. длина боковых ответвлений цепи, химическая природа основной макроцепи и участков крепления, частота расположения узлов сшивки, количество и знак заряда ионогенных функциональных групп. В данной работе были использованы следующие типы реакций синтеза полимеров: сополимеризация, сополиконденсация, химическая модификация, системы бинарных смесей полимеров, а также систем полиэлектролит + ВМ ПАВ-поликомплексы.

Для синтеза были использованы наиболее распространенные, доступные и промышленно выпускаемые мономеры: акрилонитрил, акриламид, формальдегид. А также технические образцы полимеров и отходы промышленности республики (отход производства “Нитрон”).

В качестве полиэлектролитов (ПЭ) в работе использован широкий ассортимент промышленно выпускаемых в Узбекистане реагентов: полимерная эмульсия, К-4, К-9, унифлок, карбамидная смола (ПО Навоiazот). Более того, надо отметить, что согласно новейшим представлениям об увеличении нефтеотдачи пластов, в данной диссертационной работе использованы следующие системы реагентов:

1. Водорастворимые полимерные электролиты (К-9, К-39)
2. Ограниченно набухающие гидрогели (модифицированные полиэлектролиты серии «К» с поливалентными катионами и с формальдегидом)
3. ВМ ПАВ и их композиции (ВМ ПАВ + ВМПАВ + др.)
4. К-9, К-9-МПАА.

Известно, что высоконабухающие сшитые полимерные материалы-гидрогели начали использоваться в нефтедобывающей промышленности. Фактором, обеспечивающую столь широкий спектр практического использования гелей, безусловно является ряд их уникальных свойств, таких как высокое сродство к воде и др. Гидрогели, полученные на основе

акриловой кислоты обладали высокой степенью набухания 1400гр/гр. Изменение ионной силы раствора оказывало отрицательное влияние на водонабухаемость гидрогеля полученного на основе акриловой кислоты.

Загущение закачиваемой воды и выравнивания фронта нефтевытеснения с помощью водонабухающих материалов непосредственно в пласте, путем целенаправленного ограничения подвижности и фильтрации воды в порах было достигнуто внесением в систему высоконабухающий ВМ ПАВ. В связи с этим представлял интерес оптимизация состава и свойства продуктов гидролиза отхода производства волокна «нитрон» для создания условий сшивки макромолекул в присутствии сшивающих агентов, инициатора, а также получения гидрогелей методом сшивании полимера в условиях применения неорганических сшивающих агентов с последующим использованием их в качестве загустителя в минерализованных пластовых водах. Щелочным гидролизом отхода производств волокна «нитрон» (ОВН) с последующей сшивкой полученных продуктов в присутствии сшивающих агентов (Ca^{+2} , Cr^{+3}) получены гидрогели полученные Ахмедовым У.К. и его школой.

Полученные таким образом продукты обладают свойствами обратимого набухания в воде, и показано, что оптимальной степени сшивки макромолекул в составе продукта омыления ОВН соответствует наибольшее набухание образующегося геля, характеризующееся увеличением динамической вязкости воды в 4-5 раз.

ВЫВОДЫ

1. Разработана непрерывная технология получения анионизированных и катионизированных высокомолекулярных поверхностно-активных веществ обладающих солее- и термостойкими свойствами путем модификации полиакриламида.
2. Установлены кинетические закономерности адсорбции синтезированных высокомолекулярных поверхностно-активных веществ на поверхности частиц минералов из водных и водно-солевых растворов, которые необходимо учитывать при проведении процесса интенсификации нефтеотдачи продуктивного пласта.
3. Выявлен процесс адсорбции полученных ионогенных и неионогенных высокомолекулярных поверхностно-активных веществ и их смесей с электролитами на поверхности минералов и определены эффективные концентрации солее- и термостойких высокомолекулярных поверхностно-активных веществ. Установлено, что адсорбция МПАА, МПАА, ПЭО частицами бентонита, ПАГ частицами каолина определяется в основном вторичными процессами перераспределения адсорбированных гетеродисперсных макромолекул во времени, что, они обычно поглощаются в количествах, много превосходящих необходимое для образования мономолекулярного слоя.
4. Установлено что, адсорбция индивидуальных макромолекул в большинстве случаев необратима. Уменьшение равновесной концентрации ВМС в растворе (разбавление) не приводит к десорбции полимера.
5. Определены качественные и количественные соотношения адсорбционно-активных функциональных групп в синтезированных поликомплексах на основе модифицированного полиакриламида и полиакрилнитрила с К-9, способных противостоять термо-солевой агрессии пласта. Показано, что исследованные водорастворимые поверхностно-активные вещества могут быть использованы в процессе добычи нефти из продуктивного пласта в качестве эффективных интенсификаторов в при забойной зоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Турабжанов С.М., Алиев Б.А., Вапаев С.Ф., Салихова О.А. Кинетика адсорбции некоторых высокомолекулярных поверхностно – активных веществ на глинистых минералах// Узб.хим.ж. 2004-, № 6-, С.10-13.
2. Петропавловский Г.А., Гидрофильные замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. – Л.: Наука, 1998. – 295 с.
3. Ахмедов У.К., Ниязова М.М., Адылова К.М. Получение и исследование поверхностно-активных веществ// Журн. прикл. химии.-1993.- Т. 56.- №6.- С.1425.
4. Зильберман Е.Н. Реакция нитрилов. - М.: Химия, 1992.-С.48.
5. Крупны СВ., Барабанов В.П., Казырин СМ. Некоторые вопросы строения гидролизованного полиакрилонитрила// Журн. прикл. химии. -1997. -т. 50.-№7.-С.1669.
6. Зайнутдинов С.А., Сейтаниди М.И., Махкамов А.К. Физико-химический анализ водорастворимых полиэлектролитов серии «К»//Докл. АН УзР.- 1993.-№7.-С.35-36.
7. Achmedov K.S. Neue wasserlosliche polyelectrolyte //Feserforsch und textiltectmik.-1993.-Vd.24.-P.73-75.
8. Абдукаримова З.Т., Ходжаханов Н.А., Махмудов Я.Н. Технология получения на основе сульфопродукта модифицированных вязких битумов и изучение их свойств.// Узб.хим.ж.-2000.-№3.-С.57-60.
9. Рахимов Х.У., Тилляев С.К., Ахмедов У.К. Коллоидно-химические свойства полимерных комплексов полиэлктролитов серии «К» и неионных ПАВ//Узб.хим.ж.-1993.-№2.-С.33-37.
10. Артыков Ф.А. Получение, коллоидно-химическое исследование новых водорастворимых полиэлектролитов для регулирования свойств дисперсных систем: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.-Ташкент., 1987.-18 с.
11. Хабибуллина Н.А. Разработка способов и технологии получения полимерных реагентов-стабилизаторов из отходов производства волокна «нитрон» и ацетилена и применение их в практике бурения: Автореф. дис.

...канд. хим. наук.-Ташкент., 1996.-31 с.

12. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод.- М.: Стройиздат .1984.- 201с.

13. Пат. 207380. Ver Fahren zur Herstellung Hochguellen der carboxymethyl cellulose.// Lu Kanoff Brigitte. – опубл. в РЖХим., 1994, №25, Т.303Ф.П.

14. Пат. 53-29357 (Япония). Способ получения щелочной соли карбоксиметилцеллюлозы. Онака Коити, Иоко Сигао, Омия Такэо. – опубл. В РЖХим., 1999, №19, Т.42.П.

15. Пат. 53-29356 (Япония). Способ получения щелочных солей карбоксиметилцеллюлозы. Онака Коити, Иоко Сигао, Омия Такэо. – опубл. в РЖХим., 1999, №16, Т.13.П.

16. А.с. 312934. Способ получения термосолестойкого реагента. И.М. Тимохин, В.Н.Тесленко, В.Д.Городнов. – опубл, 1991. Бюлл №26.

17. А.с. 289192. Способ химической обработки буровых промывочных растворов. И.М.Тимохин, В.Н.Тесленко, В.Д.Городнов, В.И.Залеский, В.П.Носов. – опубл., 1991. бюлл №1.

18. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты. –Л.: Химия, 1987.- 204 с.

19. А.с. 423918. Способ обработки минерализованных промывочных жидкостей.// И.К.Сатаев, К.С.Ахмедов, М.Абдурасулов, Н.К.Даминова. – опубл., 1974. Бюлл №14.

20. Комаров В.С., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. Исследование структуры и свойств полимер-полимерных амидов// – высокомолек. соед., А.- 1998.- т.20- №7, С. 1629-1633.

21. Жужиков А.А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензии. -М.: Химия, 1980.- 400 с.

22. Жан А. Лаерр. Снижение и рост добычи выявляют истинные данные о запасах // Нефтегазовые технологии.- 1998.- №2. С. 40-42

23. Хейберг С., Сонденн Э., Блистад П. Международный опыт классификации и методология оценки запасов и ресурсов нефти и газа.//

Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений.- 2001.- №7.- С.52-60

24. Халимов Э.М. и др. Анализ структуры запасов нефти при планировании ее добычи // Сб. науч. Трудов ВНИИнефть «Нефтепромысловая геология залежей с трудно извлекаемыми запасами».- 1985.- № 90.- С.14-17

25. Методическое руководство по расчету коэффициентов извлечения нефти из недр.- М.: Миннефтепром, 1986.-С.22-24

26. Назаров С.Н., Посевич А.Г. Об оценке остаточных запасов нефти в истощенных залежах (на примере месторождений Ферганы) // Изв. вузов «Нефть и газ»,1975.- №11.- С.3-7.

27. Влияние длины разветвлений на кристаллизацию и структурообразование полимеров различной микроструктуры // Шибаяев В.П., Петрухин Б.С, Зубов Ю.А., Плате Н.А., Каргин В.А. Высокомолекулярные соединения.-1968.-Т.10.-№1.-С.216-225.

28. Байченко А.А., Митина Н.С., Баран А.А Флокуляция дисперсий гидрослюды водорастворимыми полимерами //физ. Тех. Пробл. разработ. Полез ископаемых. 1983 № 4, с. 87-91.

29. Kongress fur Klebstoff-Rohstoffe in Nurnberg am 4. und 5. April 2001.Gerstenberger Michael R.G. Coating: Internationall Fachzeitschrift fur chemische und technicche Beschichtung, Klebstoffe, Druckfarben-Chemie// Jacke und Dmck farben.-2001.-V.17.-№6.-P.9

30. 4th European Tape & Label Conference. Michael R.G. Coating: International Fachzeitschrift fur chemische und technicche Beschichtung, Klebstoffe, Druckfarben-Chemie, Lacke und Dmck farben.-2001.-V.34.-№6.-P.206-209.

31. Shah V.V. White Liz Adhesive moving to solvent-fne materials as environmental rules bite// Urethanes TechnoL-2001 .-V.18.-№1.-P.36-37.

32. Munchner Klebstoff und Veredelungs-Symposium 2000. Hintenvaldner R. Coating: International Fachzeitschrift fur chemische und technicche Beschichtung, Klebstoffe, Druckfarben-Chemie, Lacke und Dmck farben.-2000.-V.33.-№12.-

P.458-460.

33. Фрейдлин А.С. Полимерные водные клеи - М.: Химия 1985.-144 с.
34. Свиткина М.М., Терреб А.С., Шварцман Е.Д. и др. Малотоксичные карбамидные смолы в деревообрабатывающей промышленности.-М.:ВНИПИЭИЛеспром, 1977.-48с.
35. Фрейдлин А.С., Малярии М.Г. Физико-химическая механика. - София, 1980.-№6. - С.76-79.
36. Shah V.V., Werkema D.A., Vallespi S.N. Surfactants in pressure sensitive adhesives//Eur.Adhes. and Sealants.-1998.-V.13.-P. 15-16, 18-19.
37. Kuhn P.S., Levin Y., Barbosa M.C. Complex formation between polyelectrolytes and ionic surfactants//Chem.Phys. Lett. -1998. -V. 298. -№1-3. -P.51-56.
38. Пат. 4062018 (США) Process for preparing alkalimetal salt of carboxymethyl cellulose ether./ Ohnaka Kouchi, Yoki Shigoo, Ohmiya Takeo. – опубли. в РЖХим., 1978.- №15, Т.35.П.
39. Тимохин И.М., Залесский В.И. Изучение термостойкости реагентов-стабилизаторов на основе эфиров целлюлозы и ингибиторов их деструкции.// «Изв. вузов, серия «Нефть и газ», 1974.- №6, С.20-24.
40. Eds.R.H.Yucum. E.B. Functional Monomers, V. 1.- 2. P. 95-98.
41. Айдарова СБ., Мусабеков К.В. Поверхностное натяжение водных растворов дифильных полиэлектролитов//Коллоид. Ж.-1979.-Т.41.- №1.- С.17-120.
42. Влияние гибкости основной цепи на структуру кристаллических полимеров и сополимеров с длинными боковыми ответвлениями// Шибаев В.П., Петрухин Б.С, Плате Н.А., Каргин В.А. Высокомол. соед. А.-1970.- Т.12.-№1.-С.140-148.
43. Соколова-Васильева Е.А., Кудрявцева Г.И., Стрепихеев Л.А.Исследование процесса омыления полиакрилонитрила серной кислотой //Журн. прикл.химии.-1958.-т.31.-№5.-С.785-790.
44. Рыбкулова Н.М., Геллер Б.И., Пакшвер Л.В. Исследование

механизма потемнения и методов обесцвечивания прядильных растворов и волокна «нитрон»// Изв. Высшее уч зав. Химия и химическая технология.-1968.-№5.-С. 107-113.

45. Михайлова М.П., Михайлов П.В., Кудрявцев Г.И. Анионная сополимеризация стирола на макромолекулярных инициаторах // Хим волокна.-1971.-№3.-С.2 .

46. Davidson R.L., Sitting M. Water soluble resins.-New York: Nostrand Reinhold Co, 1969.-P.154.

47. Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов.-М.:Недра, 1972.-С.190.

48. Кабанов В.Н., Топчиев Д.К. Полимеризация ионизирующихся мономеров.- М.: - Наука, 1975.- 224 с.

49. Краткая химическая энциклопедия.-М.: Советская Энциклопедия.-1961. -т.1. А-Е. -1263с.

50. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров.-Киев:Наукова Думка, 1972.-196с.

51. Берлин А.А., Басин Е.Е. Основы адгезии полимеров.-М.:Химия, 1969.- 320с.

52. Darque-Ceretti E. L' adhesioni Les concepts et les causes// Rev. Met.(Fr).-1997.-V.94.-№5.-P.617-633.

53. Ходжаханов Н.А., Курбанбаев Ш.Э., Азизов Т.А. Получение и ИК спектроскопическое исследование модифицированного клея полупродукта МК-1//Узб.хим.ж.-2001.-№6.-С.59-61.

54. Курбанбаев Ш.Э., Ходжаханов Н.А. Технология получения импортзамещаемых модифицированных клеевых композиций на основе промышленныхотходов //Международная конференция: "Наука-образование-производствоприрешении экологических проблем": Тез.докл.-Уфа, 2002.-С. 176-178.

55. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных

соединений. - Л.: Химия, 1972.-414 с.

56. Каршунов М.А. и др. Эфиры ненасыщенных кислот, содержащие аминогруппы алкоксильном радикале.-М.: ЦНИИТЭ нефтхим.1977.-80 с.

57. Третьякова А.Я., Барабанов В.П. Взаимодействие синтетических катионных поли электролитов с анионными ПАВ в гомо- и гетерогенных системах// Вести Казан. технол. ун-та.-2001.-№4.-С.272-291.

58. Sokolov E., Yeh Fengji, Khoklov A., Grinberg V. Nanostmcture formation in polyelectrolite-surfactant complexes // J.Phys.Chem. B .-1998.-V.102.-№37. - P.7091-7098.

59. Magid L.J. The surfactant-polyelectrolyte analogy// J.Phys.Chem. B. - 1998.-V.102.-№21. -P. 4064-4074.

60. Paulik P., Paulik J., Erdey L. Der Derivatograph. I. Mitteilung Ein automatisch registrierender Apparat rur gleichzeitigen Ausfuchrund der Differential-thermogravimet-rischen Untersuchungen //Z. Anal.Chem..-1958.-V.I 60. - №4. - P.241-250.

61. Файерман А.Е. Новое в определении поверхностного натяжения в твердых полимерах. Краевые углы смачивания. Теория и методика//Новое в методах и использовании полимеров.-Киев.Наукова думка, 1975.-С. 17-20.

62. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. Учеб. пособие для ВУЗов.-Воронеж:ВГУ,1984.-312 с.

63. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Петухова Л.А. Методические указания к расчетным занятиям по свойствам и применению ПАВ.-Л.: Химия 1980.-36 с.

П Р И Л О Ж Е Н И Е