

О РЕГУЛИРОВАНИИ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СУСПЕНЗИЙ КВАРЦА ХИМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Б.А.Сулейманов, Х.Ф.Аббасов

НИПИ “Нефтегаз”, SOCAR,
Az1012, Баку, просп. Г. Зардаби, 88а

Изучено влияние дзета-потенциала на процесс псевдоожижения супензий кварца и возможности его химического регулирования путем воздействия на агрегативную устойчивость исследуемой дисперсной системы реагентом, основным компонентом которого является продукт реакции аминов и фосфорных эфиров. Показано, что агрегация кварца при обработке указанной химической системой происходит благодаря уменьшению электрохимического потенциала вследствие уменьшения толщины диффузной части двойного электрического слоя вокруг частиц кварца. Выявлено, что химическая обработка супензии кварца способствует значительному увеличению скорости начала псевдоожижения, а также коэффициента фильтрации жидкости. Предложена поправка к уравнению Ричардсона-Заки для учета агрегации частиц кварца. Для объяснения фильтрационных свойств обработанного песка предложена модель, учитывающая влияние агрегации на пористость среды. Результаты работы могут быть использованы при разработке нефтяных месторождений, сложенных слабосцепментированными песчаниками.

Введение

Супензии и гидрозоли твердых частиц находят широкое применение в различных областях, таких как биоанализ, биомедицина (Bagwe et al., 2006), почтоведение (Ковда, 1988), нефтегазодобыча (Сулейманов, 2011) и т.д. При этом определяющую роль играет агрегативная устойчивость этих систем, которая в большей степени обусловлена электрохимическим (дзета) потенциалом. Одной из наиболее активно изучаемых в последние годы систем является супензия кварца (Kobayashi et al., 2005), которая наряду с супензией сажи в бензоле считается наиболее агрегативно-устойчивой без добавок стабилизатора (Лукьянов, 1988), что обычно связывают с хорошей смачиваемостью кварца водой и взаимным отталкиванием частиц за счет высокого электрохимического потенциала (Кройт, 1955). При разработке нефтяных месторождений, сложенных слабосцепментированными песчаниками, это приводит к разрушению породы и сопутствующему выносу песка из пласта, снижению производительности скважин, а в особо сложных ситуациях – к полной их остановке (Арментор и др., 2007). Для решения указанной проблемы применяется ряд способов, существенным недостатком которых является снижение проницаемости породы. В связи с этим в последнее время разработан новый подход, основанный на химическом регулировании дзета-потенциала, при этом происходит существенное ограничение выноса песка при сохране-

нии проницаемости призабойной зоны скважин (Treybig et al., 2016).

В настоящей работе нами подробно изучено влияние дзета-потенциала на процесс псевдоожижения песчаной среды и возможности его химического регулирования.

Эксперимент

Определение дзета-потенциала

В наших исследованиях для определения дзета-потенциала мы использовали метод потенциала течения и уравнение Гельмгольца-Смолуховского.

Схема установки, на которой производилось измерение дзета-потенциала, показана на рис.1а.

Псевдоожижение

Исследование процесса псевдоожижения песчаных систем проводилось на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис.1б. В вертикальной колонке из стекла с внутренним диаметром $4,0 \times 10^{-2}$ м и длиной 0,35 м, снабженной снизу поперечной перфорированной решеткой, помещен слой песка. Ожижающий агент – вода – подается в нижнюю часть аппарата под решетку. Перепад давления в слое измеряется дифференциальным манометром.

Средний размер песчинок кварцевого песка составлял 150 мкм. В трубку засыпалась порция предварительно замоченного кварцевого песка. Высота засыпки составляла L = 0,2 м.

Был исследован процесс псевдоожижения необработанного и химически обработанного кварцевого песка водой при среднем давлении 0,01 МПа.

Фильтрация

Фильтрация жидкости имеет существенное влияние на процесс выноса песка, т.к. вынос песка начинается при определенном критическом перепаде давления. Очевидно, уменьшение вязкости или улучшение пропускной способности пористой среды значительно уменьшает вероятность выноса песка.

Коэффициенты фильтрации жидкости до и после обработки пористой среды определялись на основе закона Дарси (Вилькер, 1959):

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{k\rho g}{\eta} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{p}{\rho g} + z \right),$$

где, h – координата свободной поверхности жидкости, k – проницаемость пористой среды, p – давление.

При соответствующих граничных условиях ($z = 0$, $p = p_{atm}$ и $z = L$, $p = p_{atm} + \rho g(h-L)$) (рис.1в) решение этого уравнения приводит к следующей зависимости координаты свободной поверхности жидкости от времени:

$$h(t) = h(0) \exp \left(-\frac{C}{L} t \right),$$

где, $C = (k\rho g / \mu)$ – коэффициент фильтрации, L – толщина пористой среды.

Таким образом, определяя в эксперименте координаты свободной поверхности жидкости для нескольких моментов времени и строя график зависимости $\ln \left(\frac{h(0)}{h(t)} \right)$ от t , по углу наклона опре-

делялся коэффициент фильтрации: $C = L \cdot \operatorname{tg} \alpha$.

Для проведения эксперимента по определению коэффициента фильтрации была собрана установка, показанная на рис.1в. Она представляет собой вертикальную стеклянную трубу, в нижней части которой между двумя мелкочаечистыми сетками находится слой пористого материала. Свободная жидкость, находящаяся в верхней части установки, просачивается через пористый материал и стекает в сосуд, расположенный в нижней части установки.

Используемые материалы

Агрегирующая химическая система

Основным компонентом используемого реагента является продукт реакции аминов и фосфорных эфиров – триэтаноламмоний фосфат. Для обработки кварцевого песка на 30 г песка добавлялось 0,25-4,0 мл агрегирующей смеси и 20 мл электролита, в качестве которого использовался 2% раствор хлорида калия, после чего вся масса перемешивалась.

Кварцевый песок

Использовался кварцевый песок МДФ2 производства компании ОАО «Спецнефтематериалы», г. Волгоград, Россия. Средний размер частиц преимущественно шарообразной формы составлял 0,115-0,1мм. Массовая доля диоксида кремния составляет 97-99%, а содержание глинистых примесей – менее 0,4%.

Результаты и обсуждение

Дзета-потенциал

Наиболее часто нарушение агрегативной устойчивости дисперсных систем происходит при добавлении электролитов. Для симметричного электролита толщина диффузной части двойного электрического слоя δ уменьшается с ростом концентрации введенного электролита (Дерягин, 1986):

$$\delta = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{2 z^2 e^2 c_0}}, \quad (1)$$

где, z – валентность заряда ионов, e – заряд электрона, c_0 – равновесная концентрация ионов вдали от двойного слоя в объеме раствора, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

При уменьшении толщины диффузной части двойного электрического слоя, дзета-потенциал уменьшается из-за сжатия графика влевую сторону (рис. 2а):

$$\xi = \varphi(d) = \varphi_0 \exp \left(-\frac{d}{\delta} \right),$$

где, d – расстояние между плоскостью, разделяющей подвижную внешнюю среду от неподвижного граничного слоя в двойном электрическом слое, и поверхностью твердой частицы, φ_0 – потенциал на поверхности твердой частицы.

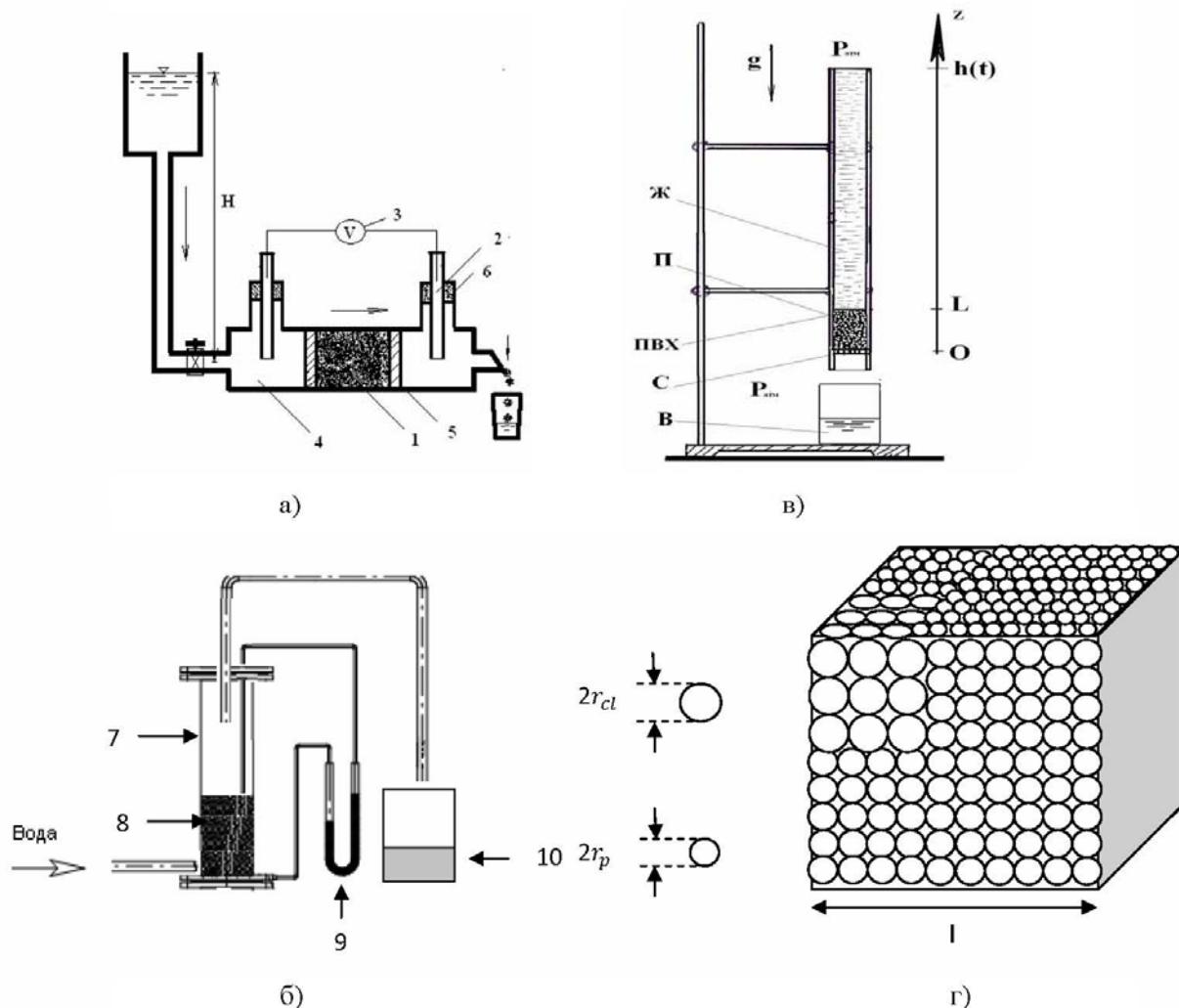


Рис. 1. Схемы установок по измерению дзета-потенциала (а), коэффициента фильтрации (в) и исследованию процесса псевдоожижения (б):

1 – песок, 2 – агар-агаревые электроды, 3 – мультиметр, 4 – жидкость, 5 – сетки, 6 – резиновые прокладки, 7 – колонка, 8 – песок, 9 – дифференциальный манометр, 10 – мерный сосуд; (г) – рисунок для разъяснения текста

С уменьшением дзета-потенциала снижается высота энергетического барьера, что способствует сближению частиц и их дальнейшей коагуляции. Для молекул и частиц, которые достаточно малы, высокий дзета-потенциал будет означать стабильность, т.е. дисперсия будет устойчива по отношению к агрегации (Дерягин, 1986). Когда дзета-потенциал низкий, притяжение превышает отталкивание, устойчивость дисперсии нарушается, и коллоидные частицы коагулируют и агрегируют.

Структуру двойного электрического слоя на частицах песка SiO_2 можно примерно представить следующим образом (рис. 2а) (Lorne, 1999). Поверхность зерен оксида SiO_2 частично гидратируется. Образуется H_2SiO_3 , способная ионизироваться:



Ионы $HSiO_3^-$, «родственные» с SiO_2 , избирательно адсорбируются на поверхности SiO_2 , образуя наружный отрицательный заряд (потенциалопределяющие ионы), а ионы H^+ переходят в раствор (противоионы) (рис.2б). Для уменьшения дзета-потенциала в раствор надо добавить положительные ионы вещества со специфической структурой. При обработке песка агрегирующей системой, образовавшееся вещество – триэтаноламмоний фосфат, положительно заряжаясь, примыкает к плотному слою противоионов, что приводит к уменьшению толщины диффузной части двойного электри-

ческого слоя вокруг песка, а значит к уменьшению дзета-потенциала (рис.3).

Абсолютное значение дзета-потенциала раствора также уменьшается с ростом концентрации электролита KCl в растворе, что согласуется с формулой (1) толщины диффузной части двойного электрического слоя (рис.4).

Псевдоожижение

В процессе экспериментов определяли характеристику псевдоожижения ($\Delta P - Q$) (рис.5), зависимость относительного расширения зернистого слоя ($\Delta h = h/L$) от расхода жидкости Q (рис.6) при постоянном среднем давлении (0,01 МПа), а также зависимость пористости, рассчитанной по формуле (4), от расширения зернистого слоя (Δh) (рис. 7) для необработанного и обработанного кварцевого песка.

Реология системы наглядно изображается в виде кривой псевдоожижения ($\Delta P-Q$). Эта кривая выражает зависимость перепада давления в слое ΔP от объемной скорости оживающего агента Q . При невысоких скоростях жидкости слой зернистого материала на решетке остается неподвижным, происходит фильтрация жидкости через слой. С увеличением скорости жидкости перепад давления в слое возрастает, и в определенный момент масса зернистого материала в слое уравновешивается гидродинамическим давлением потока жидкости – наступает гидродинамическое равновесие. В условиях гидродинамического равновесия начинается взаимное пульсационное перемещение частиц, а перепад давления в слое с ростом скорости жидкости не меняется. В таком состоянии сила давления ($\Delta P \cdot S$), действующая со стороны жидкости на слой песка, если пренебречь силой трения, уравновешивается весом слоя песка в жидкости:

$$\Delta P \cdot S = (\rho_c - \rho_{\text{ж}}) V_c g, \quad (2)$$

где, ρ_c и $\rho_{\text{ж}}$ – плотности песка и жидкости соответственно, V_c – объем песка, S – площадь поперечного сечения слоя песка. Формула (2) с учетом (ε) пористости песка и постоянства перепада давления при псевдоожижении преобразуется в следующий вид:

$$\Delta P \cdot S = (\rho_c - \rho_{\text{ж}})(1 - \varepsilon_0) g V_0 = (\rho_c - \rho_{\text{ж}})(1 - \varepsilon) g V, \quad (3)$$

где, ε_0 и V_0 – пористость и объем неподвижного слоя песка соответственно.

Из равенства (3) можно найти связь между пористостью (ε) и расширением слоя (h) ($V = S(L+h), V_0 = SL$:

$$\varepsilon = 1 - \frac{L}{L+h} (1 - \varepsilon_0). \quad (4)$$

Как видно из рис. 5, скорость начала псевдоожижения для обработанного песка в 2,632 раз выше, чем необработанного, а также переход от состояния фильтрации к состоянию псевдоожижения для обработанного песка более плавный (наклон кривой в области фильтрации для обработанного песка в 2,815 раз меньше, чем для необработанного песка): псевдоожижение наступает для обработанного песка при большей скорости жидкости. Это свидетельствует о том, что монодисперсность песка нарушилась обработкой песка и песок стал полидисперсным в результате агрегации песчинок под влиянием реагента. Следует отметить, что указанное приводит к увеличению скорости уноса частиц.

Из рисунка также видно, что до начала псевдоожижения при одном и том же перепаде давления объем профильтрованной жидкости для обработанного песка оказывается намного больше (в 2,632 раз в точке перехода из области фильтрации в область псевдоожижения) по сравнению с необработанным песком. Это показывает, что обработка песка увеличивает сопротивляемость песка к псевдоожижению жидкостью: жидкость и при больших скоростях фильтруется через обработанный песок, оставляя песок неподвижным.

Ричардсон и Заки предложили эмпирическое соотношение между приведенной скоростью витания частиц (u) и пористостью псевдоожженного слоя (ε), линейное в логарифмических координатах, ставшее классическим (Ричардсон, 1974):

$$\frac{u}{u_0} = \varepsilon^n, \quad (5)$$

где, u_0 – приведенная скорость частиц в начале псевдоожижения, показатель степени n уменьшается с ростом размера частиц.

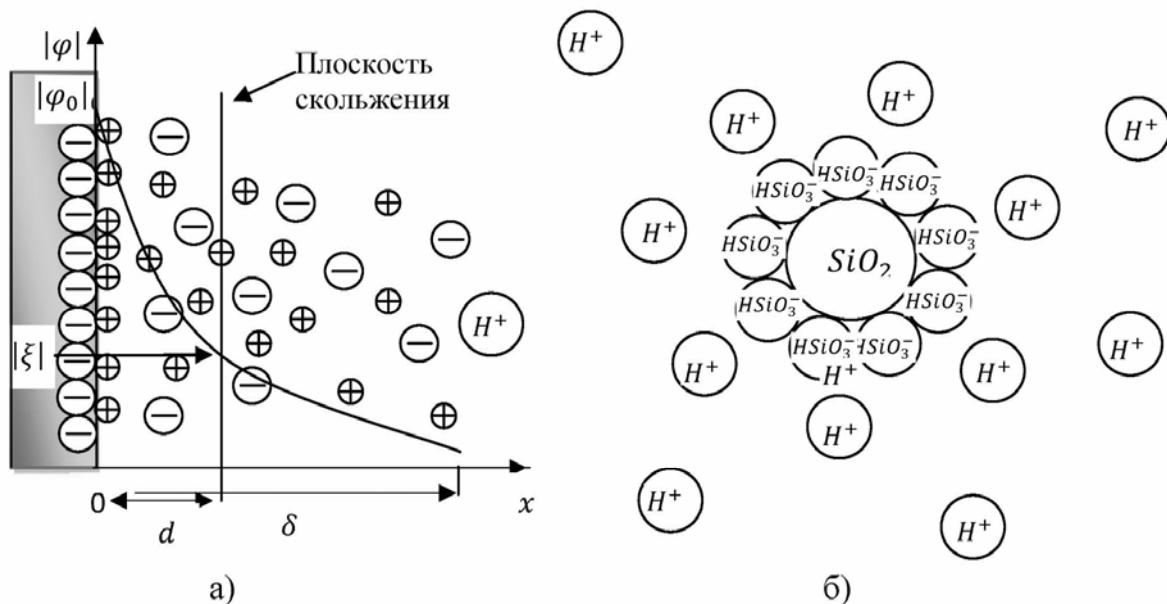


Рис. 2. Схема образования двойного электрического слоя вокруг частицы песка: а) распределение потенциала, б) двойной слой вокруг частицы песка

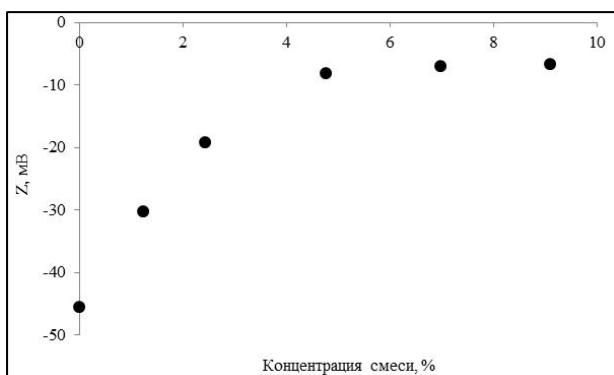


Рис. 3. Зависимость дзета-потенциала песка от концентрации агgregирующей смеси

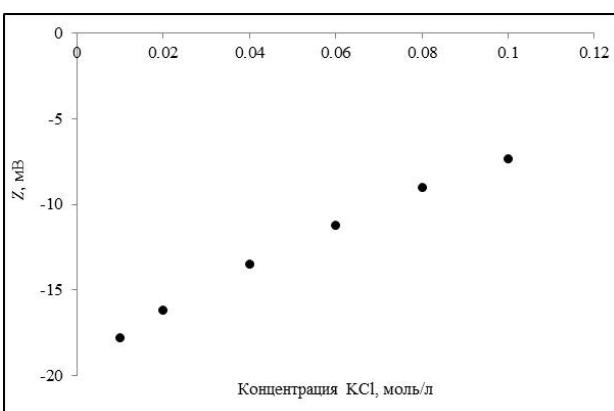


Рис. 4. Зависимость дзета-потенциала песка, обработанного агgregирующей системой, от концентрации электролита KCl

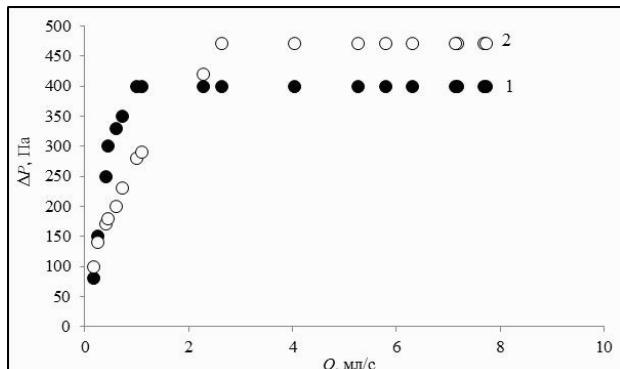


Рис. 5. Кривая псевдоожижения необработанного (1) и обработанного (2) песка

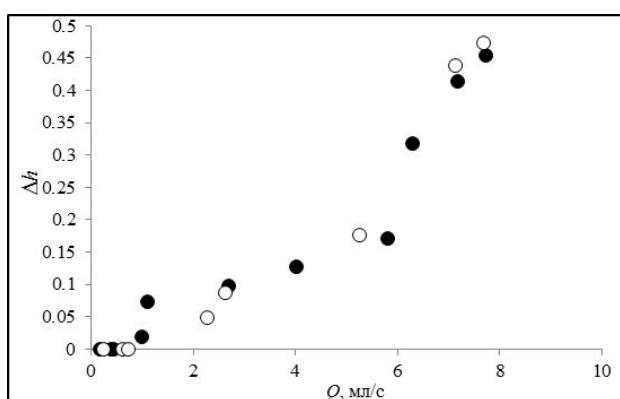


Рис. 6. Зависимости расширения зернистого слоя от расхода жидкости для необработанного (•) и обработанного (○) песка

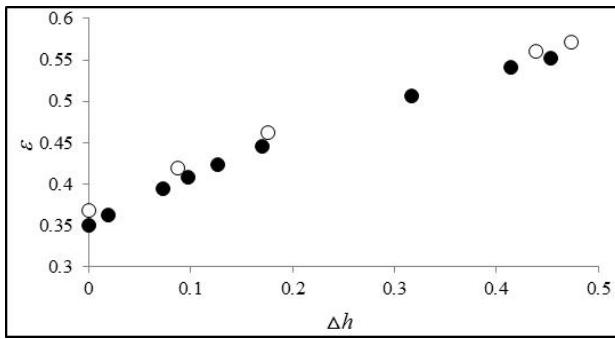


Рис. 7. Зависимости пористости зернистого слоя от расширения слоя для необработанного (•) и обработанного (○) песка

На рис. 8 представлена зависимость между скоростью псевдоожижения (10^3 м/с) и пористостью псевдоожженного слоя (%), перестроенная в логарифмических координатах, при ожигании водой (1 – необработанный, 2 – обработанный песок). Как видно из рисунка, псевдоожжение необработанного песка водой описывается уравнением Ричардсона-Заки, а случае обработки песка на представленной зависимости наблюдаются два линейных участка с меньшими углами наклона. Хорошо известно, что уменьшение угла наклона, т. е. показателя n в уравнении (5), соответствует росту размера частиц песка, что можно аналитически описать уравнением Ричардсона-Заки со следующей поправкой:

$$\frac{u}{u_0} = \varepsilon^{\frac{r_p}{r_a} n}, \quad (6)$$

где, r_p – радиус отдельной частицы, а r_a – средний радиус агрегата, образованного из таких частиц. Действительно, когда агрегация отсутствует: $\frac{r_p}{r_a} = 1$, псевдоожжение описывается

уравнением Ричардсона-Заки (5), а с ростом агрегации показатель степени уменьшается обратно пропорционально радиусу агрегации (формула (6)). Уменьшение наклона на втором участке кривой (2) обусловлено агрегацией частиц песка и подтверждает правильность предложенной поправки.

Коэффициент фильтрации

Известно, что коэффициент фильтрации $C = k \rho g / \mu$ прямо пропорционален проницаемости и пористости среды. Ниже мы предлагаем модель, в которой учитываем вклады в порис-

тость среды агрегатов, образованных из отдельных частиц. Рассмотрим куб со стороной l , в котором размещены N_p частиц с радиусом r_p и N_a агрегатов с радиусом r_a , образованных из таких частиц (рис.1г). Пористость этого куба определится как:

$$\varepsilon = \frac{l^3 - N_a \frac{4}{3} \pi r_a^3 - N_p \frac{4}{3} \pi r_p^3}{l^3}. \quad (7)$$

С другой стороны, из рис.1г можно приближенно найти связь N_a и N_p , учитывая равноправность всех направлений:

$$\sqrt[3]{N_a} \cdot 2r_a + \sqrt[3]{N_p} \cdot 2r_p = l. \quad (8)$$

Обозначив отношение числа агрегатов к числу частиц через $a = \frac{N_a}{N_p}$ и отношение объема агрегата к объему частицы через $b = \frac{V_a}{V_p}$, ($r_a = \sqrt[3]{b r_p}$), из (8) получим:

$$N_p = \left[\frac{l}{2(\sqrt[3]{ab} + 1)r_p} \right]^3. \quad (9)$$

Окончательно учитывая (9) в (7), получим:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\pi}{6} \cdot \frac{1 + ab}{(1 + \sqrt[3]{ab})^3}. \quad (10)$$

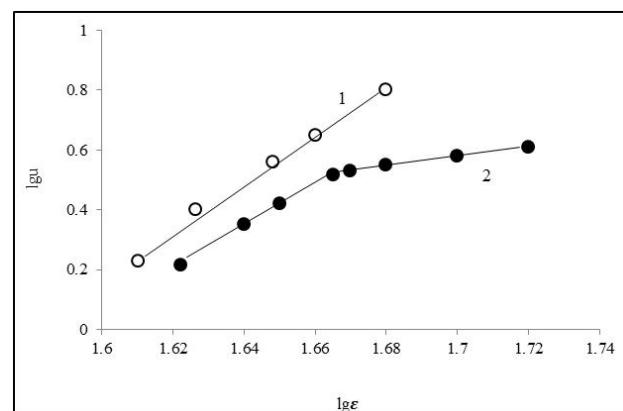


Рис. 8. Зависимость скорости псевдоожижения (10^3 м/с) от пористости псевдоожженного слоя (%), перестроенная в логарифмических координатах, при ожигании водой (1 – необработанный, 2 – обработанный песок)

Графические зависимости пористости от отношения числа агрегатов к числу частиц (*a*) и от отношения объема агрегата к объему частицы (*b*) на основе формулы (10) приведены на рис.9, 10. Как видно из рисунков, эти зависимости в случае агрегации носят немонотонный характер. Рост числа агрегатов при низких значениях объема агрегата (рис. 9) приводит к росту пористости рассматриваемой среды (кривая 1). А начиная с определенного значения объема агрегата, пористость уменьшается с ростом как числа агрегатов (кривая 2), так и объема агрегата (рис. 10). Видимо, при высоких значениях объема агрегата они, сваливаясь друг на друга под действием силы тяжести, закупоривают поры между частицами песка. Отметим, что в этой модели мы не учли полидисперсность агрегатов, т.е. в первом грубом приближении мы приняли, что все агрегаты имеют одинаковые размеры.

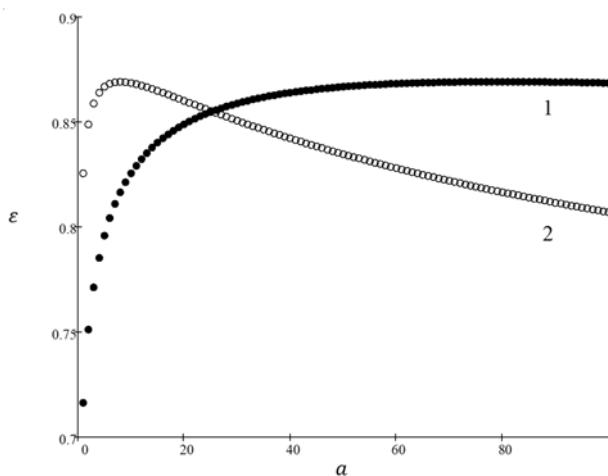


Рис. 9. Зависимость пористости от отношения числа агрегатов к числу частиц (*a*): 1 – $b = 1$, 2 – $b = 10$

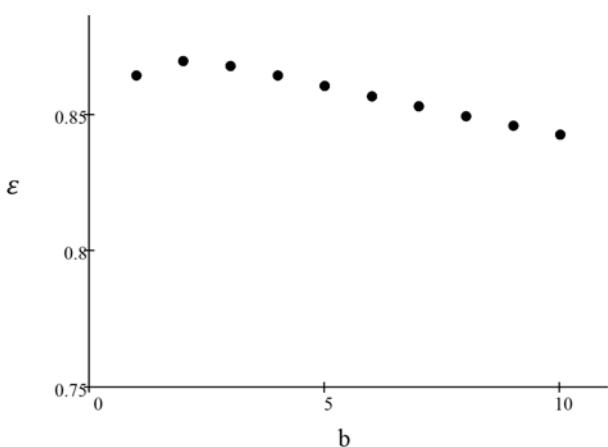


Рис. 10. Зависимость пористости от отношения объема агрегата к объему частицы (*b*)

Эти результаты подтверждаются полученными нами экспериментальными данными. Ведь объем агрегата в пористой среде в первом приближении можно взять прямо пропорционально концентрации агрегирующей смеси: $b = \frac{V_a}{V_p} \approx \frac{b_1 V_{mix}}{V} = b_1 c$, где V_{mix} является объемом агрегирующей смеси, V – объем пористой среды, b_1 – коэффициент пропорциональности, зависящий от дзета-потенциала среды. На рис.11 представлен график зависимости коэффициента фильтрации 2% водного раствора KCl через песок, обработанный агрегирующей системой, от ее концентрации. Наблюдаемый на рисунке максимум ($c=5\%$) можно объяснить следующим образом. При объеме реагента до 1мл агрегаты не-крупные и все еще находятся в броуновском движении (рис.3, 10). Когда объем агрегирующей системы становится больше критического объема (который составляет 1/20 часть объема песка), крупные агрегаты, сваливаясь друг на друга под действием силы тяжести, закупоривают трещины и поры. Поэтому уменьшается пористость и, как следствие, коэффициент фильтрации песка.

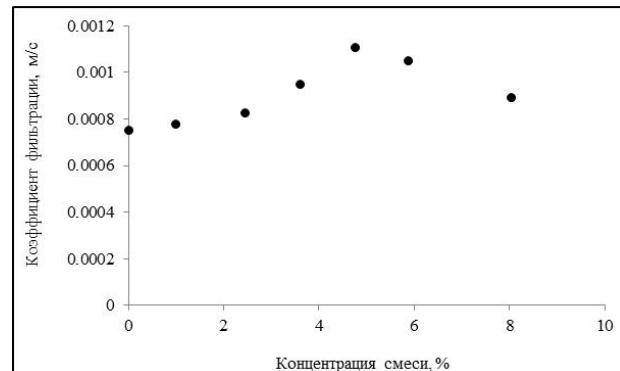


Рис. 11. Зависимость коэффициента фильтрации воды через песок, обработанный агрегирующей смесью, от концентрации смеси

ВЫВОДЫ

- Показано, что причиной нарушения агрегативной устойчивости супензии кварца химическим воздействием является уменьшение дзета-потенциала в результате примыкания положительно заряженного триэтаноламмония фосфата к плотному слою противоионов.

2. Выявлено, что химическая обработка суспензии кварца способствует значительному увеличению скорости начала псевдоожижения, а также коэффициента фильтрации жидкости.
3. Предложена поправка к уравнению Ричардсона-Заки для учета агрегации частиц кварца.
4. Для объяснения фильтрационных свойств обработанного песка предложена модель, учитывающая влияние агрегации на пористость среды.

ЛИТЕРАТУРА

- АРМЕНТОР, Р.Дж., УАЙЗ, М.Р., БОУМЕН, М. и др. 2007. Предотвращение выноса песка из добывающих скважин. *Нефтегазовое обозрение*. 19, 4-17.
- ВИЛЬКЕР, Д.С. 1959. Лабораторный практикум по гидромеханике. Физматлит. Москва.
- ДЕРЯГИН, Б.В. 1986. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. Наука. Москва.
- КОВДА, В.А. (под ред.) 1988. Почвоведение. Высшая школа. Москва.
- КРОЙТ, Г.Р. 1955. Наука о коллоидах. Иностранная литература. Москва.
- ЛУКЬЯНОВ, А.Б. 1988. Физическая и коллоидная химия. Химия. Москва.
- РИЧАРДСОН, Дж.Ф. 1974. Начало псевдоожижения и однородные системы. В кн.: *Псевдоожижение*. Химия. Москва.
- СУЛЕЙМАНОВ, Б.А. 2011. Промывка песчаной пробки газированными жидкостями. *SOCAR Proceedings*. 1, 30-36.
- BAGWE, R.P., HILLIARD, L.R., TAN, W. 2006. Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding. *Langmuir*. 22, 4357-4362.
- KOBAYASHI, M., JUILLERAT, F., GALLETO, P., BOWEN, P., BORKOVEC, M. 2005. Aggregation and charging of colloidal silica particles: effect of particle size. *Langmuir*. 21, 5761-5769.
- LORNE, B., PERRIER, F., AVOUAC, J.-P. 1999. Streaming potential measurements, I: properties of the electrical double layer from crushed rock samples. *Journal of Geophysical Research*. 104, 17857-17877.
- TREYBIG, D.S., SAINI, R., VIGDERMAN, L., SMITH, K., GRAY, B., STROBEL, J. 2016. Consolidating sand with new generation zeta potential altering systems. *Proceedings of the SPE International Conference and Exhibition on "Formation Damage Control"*. Lafayette, Louisiana, USA.

Рецензент: к.х.н. А.М.Агаев