

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В СИСТЕМАХ НЕФТЯНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Зиннатуллин Р.Р.

Бакирский государственный университет

Приводятся результаты экспериментальных исследований температурно-частотных зависимостей диэлектрических характеристик систем нефтяной технологии методом диэлектрической спектроскопии. Определены значения энергии активации процесса диэлектрической релаксации в исследуемых системах.

Нефти большинства месторождений характеризуются содержанием значительного количества асфальто-смоло-парафиновых компонентов. При эксплуатации скважин на таких месторождениях возникают разнообразные проблемы связанные с отложением этих компонентов в призабойной зоне пласта и добывающем оборудовании. Для борьбы с АСПО применяют много различных способов, из которых наиболее эффективными являются химические методы предупреждения отложений, основанные на использовании химических реагентов-ингибиторов и удалителей (детергентов). При применении химических реагентов для удаления и предупреждения АСПО первоочередно встает проблема подбора эффективных реагентов.

В работах [1,2] обосновывалась и описывалась методика диэлектрической спектроскопии для подбора потенциально эффективных реагентов. Методика заключается в том, что на данную нефть и на реагенты воздействуют электромагнитным полем, измеряют диэлектрические характеристики нефти и реагентов в диапазоне частот 10^7 - 10^9 Гц при термобарических условиях данного месторождения, определяют частоты f_{mn} , f_{mp} соответствующие максимальным значениям тангенса угла диэлектрических потерь для нефти и реагента.

Например, на рис. 1 приведены частотные зависимости $\text{tg}\delta$ для нефти Восточно-Харьягинского месторождения скв.№26 (кривая 1) и реагентов: ЭТН-ИПГ-12 марки «Б» (кривая 2), РМД-2 (кривая 3). Условием эффективности реагентов для данной нефти является совпадение значения частот, соответствующих максимальному значению $\text{tg}\delta_m$ для нефти и реагента $f_{mn}=f_{mp}$

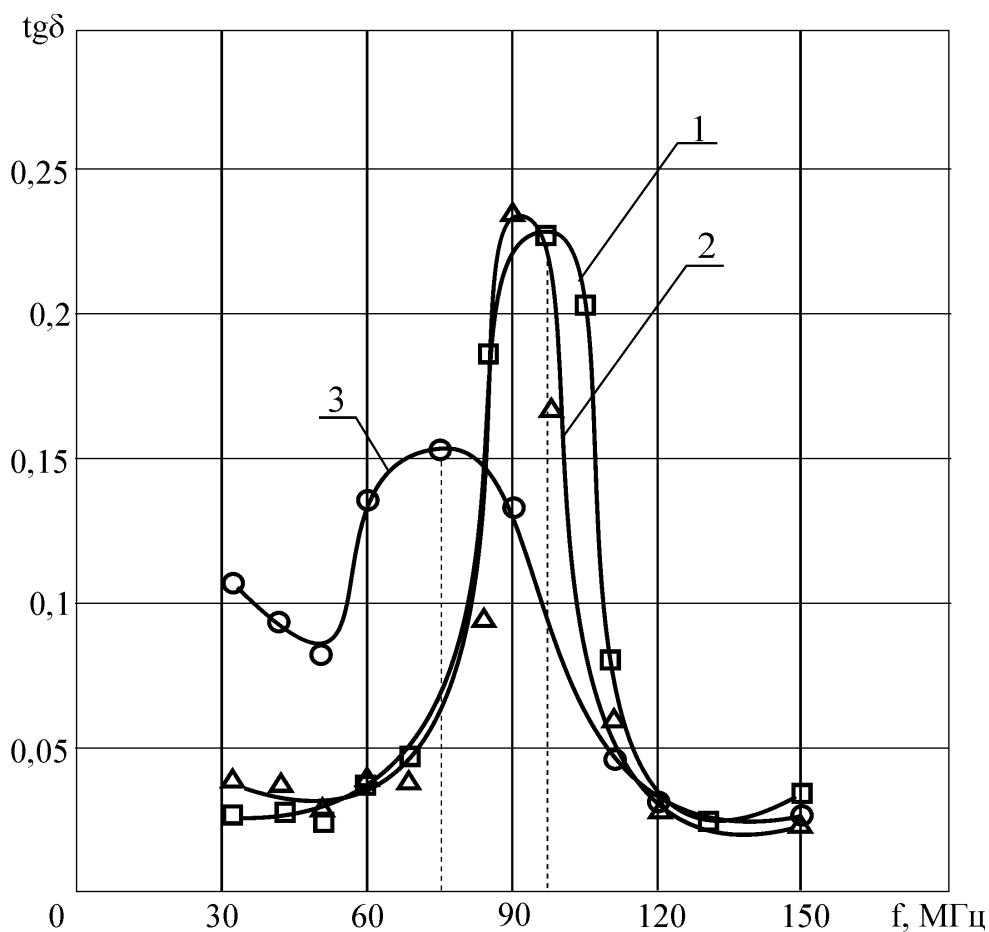


Рисунок 1. Частотная зависимость $\text{tg}\delta$ для нефти Восточно-Харьгинского месторождения скв.№26 (кривая 1) и реагентов: ЭТН-ИПГ-12 марки «Б» (кривая 2), РМД-2 (кривая 3).

Считается, что приблизительное совпадение значений частот, соответствующих максимуму $\text{tg}\delta_m$ для нефти f_{mn} и для реагента f_{mp} - $f_{mn} \approx f_{mp}$ означает, что энергетика межмолекулярных взаимодействий этих систем приблизительно одинакова $U_n \approx U_p$. Полярные молекулы нефти (молекулы смол и асфальтенов) связываются с полярными молекулами реагентов, что препятствует их выпадению в отложения.

Эта гипотеза вытекает из теоретических представлений о зависимости времени релаксации от температуры, которая в первом приближении описывается уравнением Аррениуса.

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_f}{RT}\right) \quad (1)$$

где; τ_p - время релаксации, f_m - частота, соответствующая максимуму $\text{tg}\delta_m$, τ_0 – период колебания диполей вблизи положения равновесия; T – абсолютная температура; E_f – энергия активации процесса переориентации диполей молекул, $R=8,31$ Дж/моль – газовая постоянная.

Энергия межмолекулярного взаимодействия есть не что иное, как энергия активации процесса переориентации диполей молекул [3,4]. Для определения энергии активации процесса диэлектрической релаксации необходимо исследовать температурно-частотные зависимости диэлектрических характеристик нефтей и реагентов в широком диапазоне частот и температур.

Методика эксперимента

Температурно-частотные зависимости снимались на куметрах ВМ-560 и Е4-11 в области частот 10^5 - 10^8 Гц и температур 273-373 К [4]. Каждая зависимость снималась при одной фиксированной частоте.

Энергию активации дипольной поляризации определяли из выражения (2), полученного из уравнения Аррениуса (1) после некоторых преобразований [4]:

$$E_f = R \cdot \left[\frac{d \ln \left(\frac{1}{2\pi f} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right], \quad (2)$$

Для этого строятся экспериментальные зависимости $\text{tg}\delta(T)$ при нескольких фиксированных частотах f . Затем по данным этих кривых строится зависимость $f^{-1} = f^{-1}(T)$ в координатах $\ln f^{-1} - 1/T$. Далее эта зависимость аппроксимируется соответствующей прямой, по наклону которой определялась энергия активации.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для нефти Восточно-Харьгинского месторождения. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ имеют характерную особенность: с ростом температуры потери увеличиваются и, достигнув максимума, уменьшаются. Такое поведение обусловлено тем, что с увеличением температуры облегчается поворот полярных молекул (диполей) в результате снижения вязкости жидкости, т.е. ослабления сил взаимодействия между полярными молекулами. На этот поворот все увеличивающегося числа молекул расходуется энергия, и величина $\text{tg} \delta$ возрастает. Достигнув наибольшей

величины, $\text{tg}\delta$ начинает уменьшаться вследствие того, что дальнейшее повышение температуры усиливает хаотическое тепловое движение полярных молекул и тем самым затрудняет их поворот в электрическом поле. Поэтому величина $\text{tg}\delta$ падает до своего наименьшего значения. Дальнейшее увеличение, которое наблюдается в некоторых случаях вызвано увеличением тока проводимости в диэлектрике.

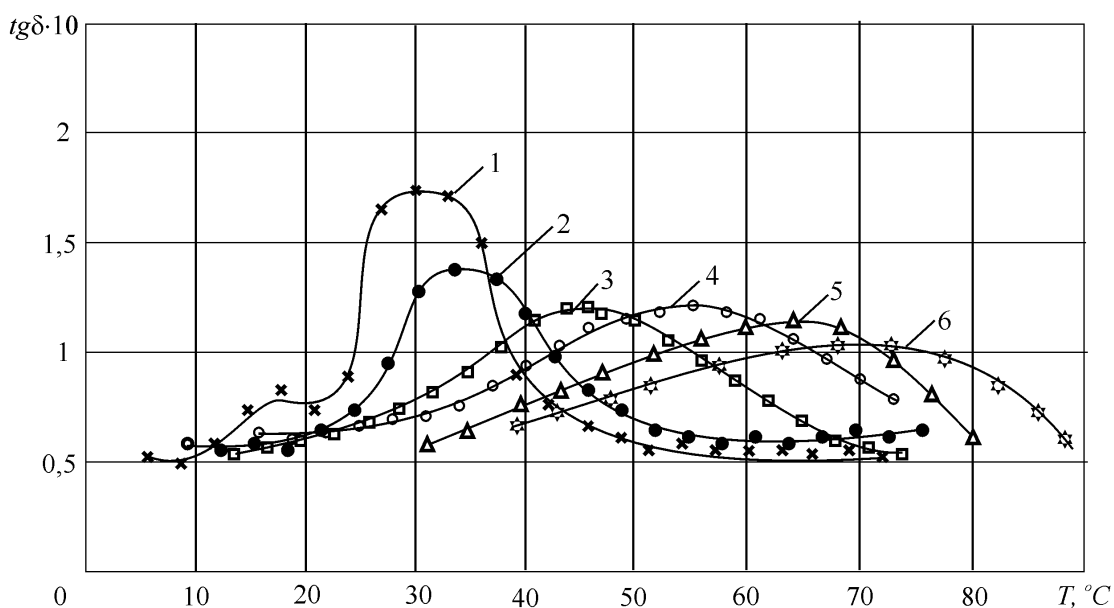


Рисунок 2. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для нефти В.Харьягинского месторождения при различных частотах:
1-0,1 МГц, 2-0,5 МГц, 3-1 МГц, 4-10 МГц, 5-20 МГц, 6-35 МГц

Измерения для других нефтей и реагентов дают результаты, однотипные с примерами, приведенными на рис. 2.

По данным температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ были построены температурные зависимости времени релаксации (т.е. обратной частоты, соответствующей максимуму диэлектрических потерь) (рис. 3). Затем по описанной выше методике вычислялась энергия активации процесса диэлектрической релаксации.

Результаты расчетов энергии активации процесса диэлектрической релаксации для нефтей и реагентов приведены в таблице.

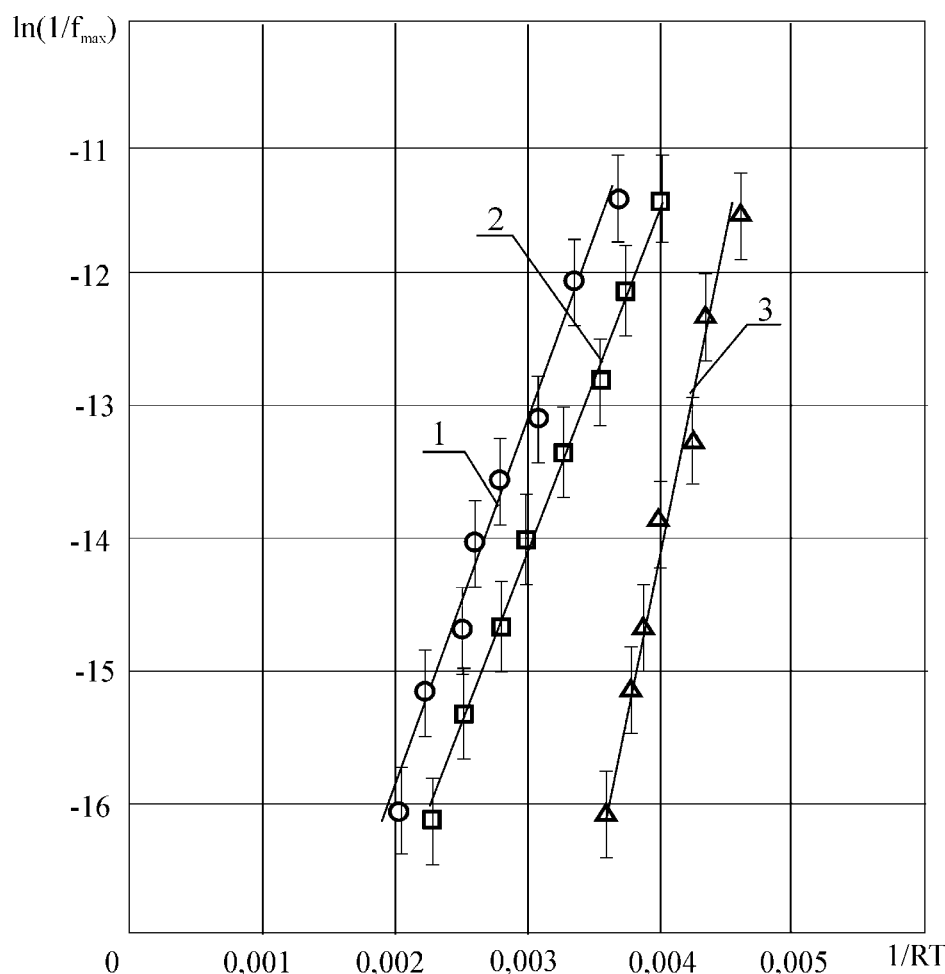


Рисунок 3. Зависимость $\ln(1/f_{\max})=(1/RT)$ для нефти В. Харьягинского месторождения (1) и реагентов ЭТН-ИПГ-12 марки «Б» (2) и РМД-2 (3)

Таблица 1

Энергия активации процесса
диэлектрической релаксации нефтей и реагентов

Объекты исследования		Энергия активации диэлектрической релаксации, кДж/моль
нефти	Ю.Инзырейское	$38,7 \pm 0,4$
	В.Харьягинское	$45,2 \pm 0,4$
реагенты	РМД-2	$53,3 \pm 0,4$
	ЭТН-ИПГ-12 марки «А»	$38,1 \pm 0,4$
	ЭТН-ИПГ-12 марки «Б»	$45,9 \pm 0,4$
	«Дельта»	$34,6 \pm 0,4$
	Р-2	$49,4 \pm 0,4$

Из анализа данных таблицы можно сказать, что энергии активации диэлектрической релаксации для нефти В.Харьягинского месторождения и реагента ЭТН-ИПГ-12 «Б» приблизительно совпадают, а для реагента РМД-2 отличается. Так же значения энергии активации приблизительно равны для нефти Ю.Инзырейского месторождения и реагента ЭТН-ИПГ-12 марки «А».

Полученные результаты вполне согласуются с частотным совпадением на графиках $\text{tg}\delta(f)$ (рис.1), тем самым, подтверждая достоверность методики диэлектрической спектрометрии для подбора потенциально эффективных реагентов. Однако, если приблизительное совпадение значений частот соответствующих максимальным значениям тангенса угла диэлектрических потерь для нефти и реагента является в большей степени является качественной характеристикой эффективности реагента, то оценка эффективности по значениям энергии активации является более точной количественной характеристикой эффективности реагентов. То есть по методике эффективность реагентов устанавливается визуально при сопоставлении частотных кривых нефтей и реагентов. Но, если несколько реагентов будут иметь схожие диэлектрические свойства, то при выявлении эффективного реагента могут возникнуть сложности. В этом случае можно дополнительно определить энергию активации диэлектрической релаксации для этих реагентов и нефти.

Литература

1. Способ подбора потенциально эффективных реагентов для удаления и предупреждения смолопарафиновых отложений. Саяхов Ф.Л., Суфьянов Р.Р., Зиннатуллин Р.Р. и др.// Патент на изобретение RU №2186202 С1 7 Е 21 В 37/06 .–Опубл. в Б.И.2002 г. №21/
2. Зиннатуллин Р.Р. Вытеснение высоковязких нефтей водными растворами эффективных и неэффективных реагентов. // Материалы региональной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике и физике. Том II, стр 57-62. Уфа -2004 г.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Наука, М. (1975). 460 с.
4. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М,И.Л., 1948. 585 с.