

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СВОЙСТВ И НЕФТЕИЗВЛЕКАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ДИЗЕЛЬНО-ЩЕЛОЧНОГО ОТХОДА

**А.С.Стреков, М.И.Аббасов, Ю.Н.Литвишков, С.К.Абуталыбова,
А.А.Мовсумзаде, З.А.Мовсумзаде**

*Институт геологии НАН Азербайджана,
AZ 1143, Баку, просп. Г.Джавида, 29A*

Приводятся результаты экспериментального исследования поверхностно-активных свойств и нефтеизвлекающей способности дизельно-щелочного отхода. Получено, что при разбавлении дизельно-щелочного отхода дистиллированной водой наблюдается немонотонное изменение межфазного натяжения и натяжения смачивания, что приводит практически к такому же поведению безводного и конечного коэффициентов извлечения углеводородной жидкости.

Введение

Благодаря применению различных модификаций заводнения в Азербайджане были достигнуты высокие темпы разработки нефтяных месторождений и улучшены коэффициенты извлечения нефти (КИН) (Юсифзаде, 2000; Hüscunov və b., 2000a; Hüscunov və b., 2000b). Однако из-за геолого-физических особенностей строения продуктивных пластов, расположения скважин, различия вязкостей нефти и воды и т.д. нередко происходил преждевременный прорыв воды в добывающие скважины. В результате практически на всех месторождениях Азербайджана, особенно суши, наблюдается резкое снижение среднесуточных дебитов нефти по скважинам при высокой их обводненности 65-90% (Hüscunov və b., 2000b). При этом разработка нефтяных месторождений становится низкоэффективной, хотя в нефтяных коллекторах остается еще значительное количество нефти (Абасов и др., 2000).

В связи с этим важнейшей задачей становится повышение КИН из пластов на основе применения эффективных методов увеличения нефтеотдачи (МУН).

Постановка задачи

Анализ состояния работ по внедрению МУН в Азербайджане показал, что их крупномасштабное применение сдерживается нехваткой требуемых объемов целевых химических

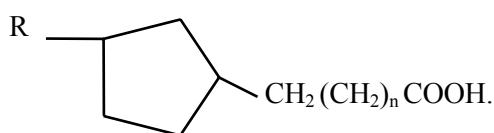
реагентов (ПАВ, полимеры, щелочь, кислота) их высокой стоимостью, а также отсутствием местных производств, которые могли бы обеспечить их выпуск в нужном количестве и ассортименте.

В указанных условиях одним из решений данной проблемы может явиться использование в технологических процессах добычи нефти и повышения нефтеотдачи пластов крупнотоннажных отходов и побочных продуктов нефтехимических производств.

В последние годы при проведении опытно-промышленных работ на некоторых месторождениях Азербайджана были использованы отходы завода "Азернефтяг" (ДЦО), получаемые при обработке раствором щелочи (NaOH) топливных фракций (дизельных) нефти, с целью очистки от содержащихся в них природных нафтеновых кислот. Как отмечается в работе (Lətifov və Qasimli, 2005) при применении данного отхода на месторождении Балаханы-Сабунчи-Рамана (IKC_4) были получены хорошие и обнадеживающие результаты.

Дизельно-щелочной отход (ДЦО) по внешнему виду – жидкость, темно-коричневого цвета, легко растворяющаяся в воде (Стреков и др., 2003), который характеризуется следующими показателями. Температура кипения $135 - 210^{\circ}\text{C}$ / 3 мм рт.ст., плотность $d_4^{20} = 0,9730 \text{ г / см}^3$, коэффициент преломления $n_{20}^d = 1,4710$, кислотное число = 218 мг КОН / г. Средняя моле-

кулярная масса - 256. По данным элементарного анализа содержание углерода - 72,1 % , водорода - 11,1 % , кислорода - 16,8 % . В соответствии с этим брутто-формула: $C_{15,4}H_{28,6} O_{2,40}$. Это алкилцикlopентанкарбоновые кислоты с небольшой примесью алкилциклогексанкарбоновых кислот:



Алкилцикlopентанкарбоновые кислоты:

$\text{R}=\text{CH}_3$ - ; CH_3CH_2 - ; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$; $n=5 - 7$.

Содержащиеся в отходах щелочной обработки топливных фракций нафтенаты натрия (14,0 - 18,0 %) с общей формулой $C_nH_{2n-1}\text{COO}^-\text{Na}^+$ по свойствам представляют собой водорастворимые анионактивные ПАВ. Водный раствор содержит также 2,0 - 2,5 % неомываемых соединений в состоянии эмульсии.

Нафтенаты натрия могут вступать в обменные реакции с водорастворимыми солями 2-х и 3-х валентных металлов (Zn , Ca , Ba , Cu , Fe , Ni , Co) и т. д., образуя трудно- и нерастворимые в воде осадки – нафтенаты соответствующих металлов. Эти обменные реакции происходят практически мгновенно.

С учетом положительных результатов, полученных при внедрении ДЦО на нефтяных промыслах Азербайджана, и выше приведенных физико-химических свойств для расширения возможностей широкого и эффективного применения этого отхода на нефтяных залежах необходимо провести исследования по более глубокому изучению механизма его взаимодействия с другими фазами (углеводородная жидкость, твердое тело) и коэффициента извлечения нефти (КИН).

Результаты экспериментов, обсуждение полученных результатов

Известно, что успех в применении химических реагентов с целью увеличения КИН оценивается вполне определенным свойством поверхностей раздела фаз, характеризуемым точно измеряемой величиной межфазного напряжения (σ) на границе раздела при-

меняемый раствор химического реагента – углеводородная жидкость.

В связи с этим для исследования механизма физико-химических процессов, происходящих в пласте на границе раздела раствор ДЦО - углеводородная жидкость был использован именно этот параметр.

В качестве углеводородной фазы были подобраны тетрадекан ($\mu = 2,32$ мПа·с, $\sigma_{\text{д.в.}} = 53,0$ мН/м) и очищенный керосин ($\mu = 1,5$ мПа·с, $\sigma_{\text{д.в.}} \approx 47,5$ мН/м), а также нефти месторождений Биби-Эйбат, Сангачалы, Балаханы-Сабунчи-Рамана (Кошанаур) (ИКС4). Физико-химические показатели нефтей приведены в таблице.

Концентрации ДЦО в дистиллированной воде изменялись в пределах 0 -2 %. Межфазное напряжение определяли сталагмометрическим методом (Фролов, и др., 1986). Замеры межфазного напряжения при концентрациях ДЦО в растворе выше указанного предела (2,5 - 100 %) показали, что в этом случае всегда получали низкие его значения (нитку), т.е., исходя из возможностей сталагмометрического метода, значения межфазного напряжения при концентрациях ДЦО в растворе выше 2 % практически невозможно было замерить.

Результаты замеров межфазного напряжения при концентрациях ДЦО в растворе 0-2% на границе с вышеуказанными углеводородными жидкостями приведены рис. 1.

Как видно из рис.1, с уменьшением концентрации (разбавление) ДЦО в растворе вместо ожидаемого монотонного роста изотермы межфазного напряжения до значений, характерных для границы раздела жидкостей каждой системы углеводородная жидкость - дистиллированная вода, в определенном диапазоне концентраций ДЦО в растворе на границе со всеми исследованными углеводородными жидкостями наблюдается снижение межфазного напряжения, а затем его рост, т.е. немонотонное его изменение (см. кр. 1,2,3,4,5,6).

Причем это явление для всех углеводородных жидкостей практически всегда наблюдается в диапазоне концентраций ДЦО в растворе 0,25-0,75%, но с разными количественными характеристиками.

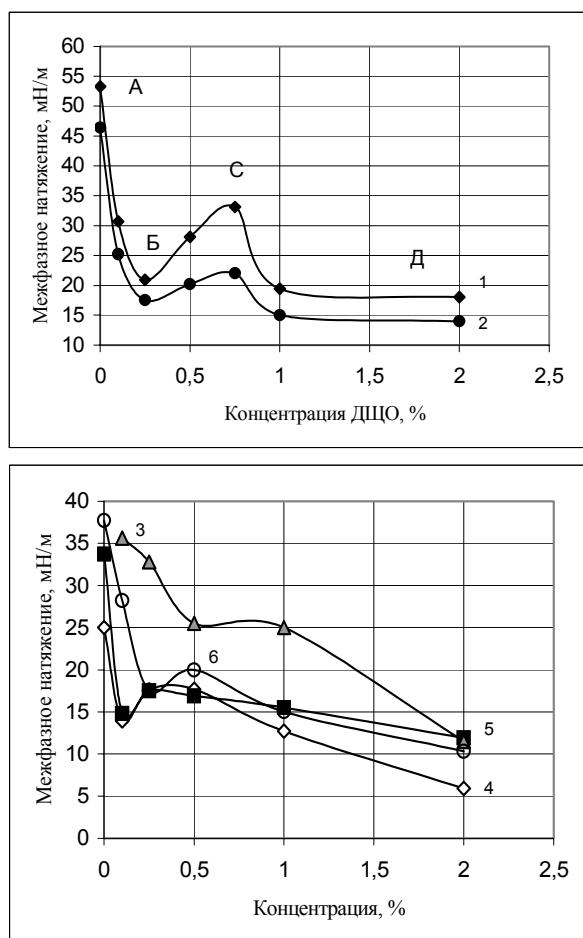


Рис. 1. Зависимость межфазного натяжения от концентрации ДДЦО в растворе на границе с различными углеводородными жидкостями: 1 - тетрадекан; 2 - очищенный керосин; 3, 4, 5 - нефти соответственно месторождений Сангачалы, Балаханы- Сабунчи-Рамана (Кошанайр) (ИКС4), Биби-Эйбат; 6-трансформаторное масло

Еще одним очень важным параметром, характеризующим поверхностно-активные и физико-химические свойства любого химического реагента, применяемого в нефтедобыче с целью увеличения КИН, в том числе и ДДЦО, при наличии третьей фазы - пористой среды, является краевой угол избирательного смачивания (θ). Чтобы проверить влияние пористой среды на вышеотмеченное явление, были проведены опыты по изучению капиллярного поднятия растворов ДДЦО различной концентрации на капиллярах различного радиуса (от 0,055 до 0,073 мм) с целью измерения Θ или $\cos\theta$. На основании полученных данных для каждой из исследованных концентраций была рассчитана также величина $\sigma \cos\theta$, называемая натяжением смачивания.

Таблица
Физико-химические показатели нефтей

Месторождение	Плотность, кг/м ³	Вязкость при 20°C, мПа·с	Кислотное число, мгКОН/г	Содержание, % (масс)		
				смол	асфальтенов	парафина
Биби-Эйбат	877	20,5	1,48	6,5	0,12	0,76
Сангачалы	856	31,8	0,32	8,9	0,35	9,3
Балаханы- Сабунчи- Рамана (Кошанайр) (ИКС4)	926	164	2,5	14	0,8	0,62

Результаты проведенных замеров приведены на рис. 2.

Проведенные исследования показали, что и при наличии твердой поверхности (стенок капилляра) наблюдается немонотонное изменение Θ (рис. 2 кр. 1,3,5), $\cos\theta$ (рис.2 кр. 2,4,6) и $\sigma \cos\theta$ (рис.2 кр. 7,8,9) в том же диапазоне концентраций, что и для межфазного натяжения (см. рис.1), т.е. в отсутствие твердой поверхности. Это свидетельствует о том, что данное явление будет наблюдаться и в пористой среде.

Были проведены также измерения pH растворов ДДЦО концентрацией 0,1-1 % при 20°C (рис.3). Полученные результаты также дали немонотонное изменение pH с изменением концентрации ДДЦО в растворе, т.е. pH до концентрации 0,25 % растет, при 0,5% -ной концентрации наблюдается снижение, а затем вновь рост. 100 % ДДЦО имеет pH=12.

При приготовлении растворов ДДЦО на дистиллированной воде было обращено внимание на изменение их мутности при определенных концентрациях ДДЦО, что свидетельствует об определенных физико-химических явлениях, происходящих в растворе.

Например, при концентрации ДДЦО 0,1% - раствор прозрачен, с увеличением концентрации растворов ДДЦО мутнеет и не меняет своей мутности до концентрации 0,75%, с концентрации 0,75% и выше растворов ДДЦО вновь прозрачен.

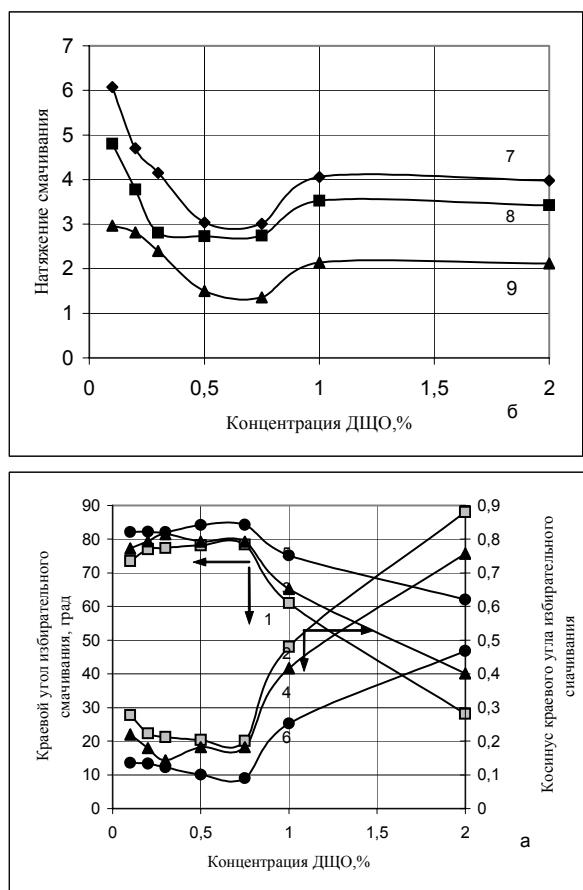


Рис. 2. Зависимость а - краевого угла избирательного смачивания (кр.1, 3, 5), косинуса краевого угла избирательного смачивания (кр.2, 4, 6) и б - натяжения смачивания от концентрации ДШО в растворе для капилляров различного радиуса, мм: 1,2,7-0,73; 3,4,8-0,6; 5,6,9-0,55

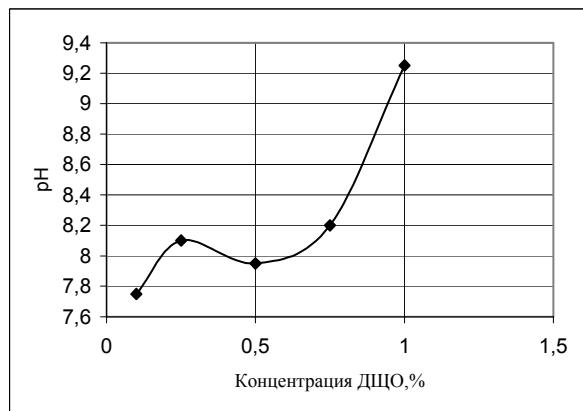


Рис. 3. Зависимость pH растворов от концентрации ДШО

При нагреве растворов до температуры 50 °C мутные растворы начали осветляться, причем наиболее ярко это проявлялось при концентрации ДШО в растворе 0,75%. После остывания растворы остались прозрачными, т.е. данный процесс оказался необратимым.

Вышеизложенные явления на основании изучения поверхностно-активных и физико-химических свойств водных растворов ДШО можно объяснить следующим образом.

ДШО представляет собой водный раствор смеси натриевых солей природных нафтеновых кислот, из которых можно выделить тяжелую фракцию $R^tCOO^-Na^+$ и легкую – $R^lCOO^-Na^+$.

Тяжелая фракция гидролизуется легче легкой



и нафтеновые кислоты выпадают из раствора в виде мути. Затем с увеличением степени разбавления начинается гидролиз легкой фракции



Натриевые соли тяжелой фракции нафтеновых кислот благодаря более высокомолекулярному радикалу R^t обладают большей поверхностной активностью, нежели легкой. С этой точки зрения характер полученной изотермы зависимости межфазного натяжения от концентрации ДШО в растворе можно объяснить следующим образом (см. рис.1 кр. 1).

С увеличением разбавления ДШО в дистиллированной воде (участок DC) за счет гидролиза солей тяжелой фракции и снижения их концентрации на поверхности раздела наблюдается рост межфазного натяжения. После замещения в поверхностном слое R^t на R^l в точке С наблюдается паритет концентраций, после чего начинает превалировать R^l . Участок ВА – гидролиз $R^lCOO^-Na^+$ и поверхностное натяжение растет.

Для выяснения того, будет ли данное явление влиять на КИН, были проведены эксперименты по вытеснению трансформаторного масла неразбавленным и разбавленными растворами ДШО концентрацией 0,1-2% (рис.4). В результате проведенных экспериментов было получено, что безводный и конечный КИН при вытеснении трансформаторного масла ДШО любой концентрации в растворе всегда

выше, чем при вытеснении его водой (см. рис. 4 кр.1,2). В то же время безводный и конечный КИН при вытеснении трансформаторного масла ДЩО практически следуют изотерме межфазного натяжения на границе ДЩО - трансформаторное масло (ср рис.1 кр.6 с, рис.4 кр. 1,2). Так, при 2 % -ной концентрации ДЩО в растворе конечный и безводный КИН составляют соответственно 0,79 и 0,56. При 1 % концентрации ДЩО в растворе конечный и безводный КИН составляют соответственно 0,7 и 0,49, затем конечный и безводный КИН при 0,5 % -ной концентрации уменьшаются до 0,58 и 0,33, а при 0,25 % -ной концентрации они вновь растут до величин 0,64 и 0,41. При концентрации ДЩО 0,1% в растворе конечный и безводный КИН вновь уменьшается до 0,55 и 0,27 и, наконец, самый наименьший конечный и безводный КИН 0,44 и 0,15 наблюдаются при вытеснении трансформаторного масла водой. Наибольший конечный и безводный КИН 0,85 и 0,78 наблюдаются при извлечении углеводородной жидкости неразбавленным ДЩО. При этом объем закачки рабочего агента для достижения конечного КИН сокращается с 2,5 ОП (объем пор) при извлечении трансформаторного масла водой до 1,5 ОП при 2% -ной концентрации ДЩО в растворе. При извлечении трансформаторного масла неразбавленным ДЩО объем закачки рабочего агента составляет 0,8 ОП.

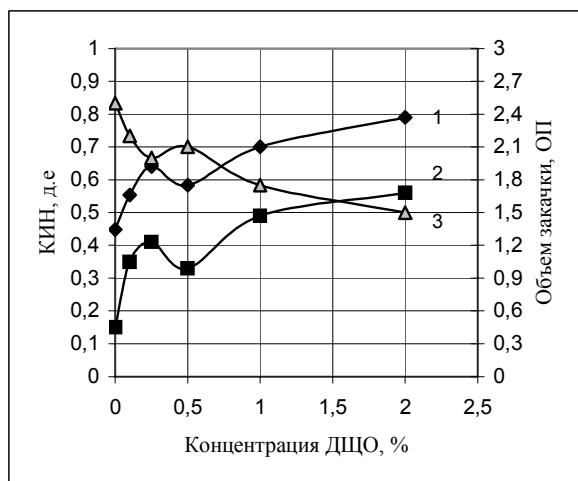


Рис. 4. Зависимость конечного (кр.1), безводного КИН (кр.2) и объема прокачки рабочего агента (кр.3) при достижении конечного КИН от концентрации ДЩО в растворе

Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- уменьшение концентрации (разбавление) ДЩО в растворе приводит в определенном диапазоне концентраций к немонотонному снижению межфазного натяжения на границе раздела с углеводородными жидкостями;

- при наличии 3-й фазы (твердой) также наблюдается немонотонное изменение краевого угла избирательного смачивания Θ и натяжения смачивания $\sigma \cos\theta$ при уменьшении концентрации ДЩО в растворе в том же диапазоне, что и для межфазного натяжения;

- немонотонное изменение поверхностно-активных свойств ДЩО, представляющим собой смесь натриевых солей тяжелой ($R^tCOO^-Na^+$) и легкой ($R^nCOO^-Na^+$) фракций природных нафтеновых кислот, на границе с углеводородной жидкостью, твердой поверхностью при его разбавлении связано с неодинаковым характером гидролизуемости натриевых солей этих фракций при увеличении степени разбавления раствора;

- для эффективного применения ДЩО как с целью увеличения коэффициента извлечения нефти, так и интенсификации добывчи нефти необходимо учитывать немонотонное изменение поверхностно-активных свойств водных растворов ДЩО на границе с нефтью, происходящее при разбавлении их водой.

ЛИТЕРАТУРА

- АБАСОВ, М.Т., АЛЛАХВЕРДИЕВ, И.М., БАГИРОВ, Б.А., ГАСАНАЛИЕВ, М.К., КАСЫМОВ, А.А., НАРИМАНОВ, А.А., НАЗАРОВА, С.А., САЛМАНОВ, С.А. 2000. О доразработке залежей Азербайджана с трудноизвлекаемыми запасами нефти. *Известия НАН Азербайджана, науки о Земле*, 2, 121-129.
 СТРЕКОВ, А.С., АББАСОВ, М.И., ЭФЕНДИЕВ, Г.М., МАДАТОВ, А.А., ЛИТВИШКОВ, Ю.Н., ЭФЕНДИЕВ, Ш.Г., АЛИЕВ, М.С. 2003. Изучение возможности борьбы с поглощением буровых растворов осадкообразующими композициями. *Известия НАН Азербайджана, науки о Земле*, 3, 66-70.

ФРОЛОВ, Ю.Г. и ГРОДСКИЙ, А.С. (Под ред.) 1986. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Химия. Москва.

ЮСИФЗАДЕ, Х.Б. 2000. Состояние и перспективы развития нефтегазодобычи в Азербайджане. *Азербайджанское нефтяное хозяйство*, 11-12, 29 - 34.

HÜSEYNOV, Ə.N., İBRAHİMOV, Z.M., ASLANOV, T.İ. 2000a. Qurudakı neft yataqlarında laylara su ilə tə'sir

prosesinin ümumi mənzərəsinə bir baxış. *Azərbaycan neft təsərrüfatı*, 2, 10 - 19.

HÜSEYNOV, Ə.N., İBRAHİMOV, Z.M., ASLANOV, T.İ. 2000b. Qurudakı neft yataqlarında laylara su ilə tə'sir prosesinin ümumi nəticələri. *Azərbaycan neft təsərrüfatı*, 9, 11 - 20.

LƏTİFOV, A.İ. və QASIMLI, A.M. 2005. Qələvili tullanım şirin suda məhlulundan araqatı yaratmaqla layın neftveriminin artırılması (Balaxani-Sabunçi-Ramana yağı timsalında). *Azərbaycan neft təsərrüfatı*, 4, 3 – 6.

Рецензент: д.т.н. Р.А.Мусаев