

На правах рукописи



Штыков Сергей Владимирович

Кинетические и энергетические параметры взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками на поверхности твердого тела

Специальность 02.00.04 - Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск – 2021

Работа выполнена на кафедре прикладной и технической физики ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»

Научный руководитель:

Семихина Людмила Петровна, доктор физико-математических наук, доцент, директор Центра биологически и поверхностно-активных веществ ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», г. Тюмень

Официальные оппоненты:

Сафиева Равиля Загидулловна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет)»;

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский индустриальный университет».

Защита состоится «29» сентября 2021 года в 14:00 часов в ауд. 1007 на заседании диссертационного совета Д 212.298.04, созданного на базе Южно-Уральского государственного университета по адресу: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВО «ЮУрГУ НИУ» и на сайте:

https://www.susu.ru/sites/default/files/dissertation/dissertaciya_shtykov_s.v._19_02_2021.pdf

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя учёного секретаря диссертационного совета. E-mail: morozovsi@susu.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2021 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.298.04
кандидат физ.-мат. наук, доцент

С. И. Морозов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Моющее действие водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используется в различных технологических процессах и быту. Исследование данного действия активно ведется с целью выявления реагентов с наибольшей эффективностью по отношению к тем или иным загрязнениям, создания новых моющих средств. В то же время его научные основы, сформулированные П. Ребиндером в 1935 году, остаются практически неизменными вплоть до настоящего времени. Единственным теоретическим уравнением, с помощью которого интерпретируют моющее действие ПАВ, является выражение для изменения свободной поверхностной энергии Гиббса до и после отрыва частицы масла с поверхности твердого тела.

Большинство исследований по моющему действию проводится на примере стирки тканей. Между тем моющее действие закачиваемых в нефтяные пласты водных растворов должно существенно влиять на их способность извлекать нефть. Однако в разработанных российскими нефтяными компаниями методических указаниях, в которых регламентируются методики исследования всех основных свойств используемых на нефтепромыслах реагентов, отсутствуют методики оценки моющего действия растворов реагентов по отношению к нефтяным пленкам. Лишь ПАО АНК «Башнефть» в своем стандарте «Порядок проведения лабораторных и опытно-промышленных испытаний химических реагентов для применения в процессах добычи и подготовки нефти и газа» рекомендует оценивать моющее действие реагентов хотя бы качественно (отлично, хорошо, удовлетворительно и неудовлетворительно в зависимости от степени отмыва от нефти поверхности пробирки за 5 минут).

Таким образом, нефтяными компаниями не уделяется должного внимания влиянию моющего действия закачиваемых в пласт водных растворов ПАВ на добычу ими нефти. В результате механизм извлечения нефти из пластов до сих пор описывается лишь в рамках гидродинамических моделей, а использование ПАВ для повышения нефтеотдачи основывается лишь на их способности снижать межфазное натяжение на границе с нефтью. То, что на извлечение нефти должно существенно влиять взаимодействие водных растворов ПАВ с нефтяными пленками внутри пор пород, отмечается в ряде работ, например, в монографиях Л. К. Алтуниной, Г. А. Бабаяна и ряде других. Отмечается, что процесс доотмыва нефти должен сопровождаться разрывом нефтяной пленки. Однако стадия разрыва сплошных пленок загрязнений, как правило, исключается из рассмотрения, поскольку за начальное состояние моющего действия принимают состояние масляного (нефтяного) загрязнения на поверхности твердого тела в виде капли, в которое данное загрязнение переходит уже после разрыва сплошной пленки.

Поэтому предпринятая в данной работе разработка методики экспериментального исследования данного взаимодействия и его теоретических основ является очень актуальной, особенно в настоящее время, когда основная доля мировой добычи нефти приходится на месторождения, пик добычи на которых уже пройден. В результате для удовлетворения спроса на энергоносители все большее значение приобретает использование стратегий максимального повышения нефтеотдачи, поскольку коэффициент извлечения нефти (КИН), согласно данным различных экспертов, во всех нефтедобывающих странах на сегодняшний день считается неудовлетворительным и составляет 25 – 40%. То есть более половины нефти остается в недрах. В то же время повышение КИН в глобальном масштабе даже на 1% позволит существенно увеличить извлекаемые запасы нефти. Решение этой проблемы

невозможно без фундаментального исследования взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками и, прежде всего, способности растворов ПАВ отмыывать такие пленки. Высокая практическая востребованность, с одной стороны, и недостаточная исследованность механизмов взаимодействия растворов ПАВ с нефтяными пленками, с другой, определили цель и основные задачи данного исследования.

Цель работы

Провести фундаментальные исследования взаимодействия водных растворов различных ПАВ с нефтяными пленками на поверхности твердого тела в широком диапазоне температур.

Основные задачи исследования

1. Разработать методику исследования кинетики взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками на поверхности твердого тела и провести экспериментальное исследование данного процесса в широком диапазоне температур на примере нескольких ПАВ различного типа.

2. Проанализировать кинетические кривые отмыва нефтяных пленок водными растворами ПАВ и получить аналитическое уравнение для их описания.

3. Сопоставить кинетические параметры исследуемого взаимодействия для растворов разных ПАВ на воде различного состава.

4. Проанализировать механизм моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам.

5. Оценить пригодность различных ПАВ для их использования в химических методах увеличения нефтеотдачи.

Научная новизна

Разработана методика, позволяющая сопоставлять кинетики отмыва нефтяных пленок с поверхности твердого тела разными ПАВ. Установлено, что наибольшей скоростью отмыва нефтяных пленок обладают поверхностно-активные вещества (ПАВ) способные прорывать эти пленки. Показано, что моющее действие таких ПАВ имеет активационный характер и получено аналитическое уравнение для кинетики данного процесса, позволяющее оценивать его энергии активации E_M . На примере растворов неонала АФ 9-12 на дистиллированной воде установлено, что различие между найденными значениями энергий активаций моющего действия E_M и вязкого течения E_v не превышает 1% экспериментальную погрешность их определения. Тем самым обосновывается достоверность рассчитываемых значений E_M и выявляется, что процесс прорыва нефтяных пленок сопровождается их сдвиговыми деформациями. Предложен механизм данного процесса.

Практическая значимость работы

Разработанная в работе методика исследования моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам позволяет достаточно быстро и достоверно сопоставлять это действие у разных ПАВ и отбирать наиболее эффективные для различных конкретных условий; а также создавать составы реагентов с высокой моющей способностью для различных технологических процессов, в том числе и для закачки в пласт с целью повышения КИН. Показана необходимость подбора реагентов для химических методов повышения нефтеотдачи с учетом пластовых температур и составов пластовых вод.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ и методика исследования взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками на поверхности твердого тела по скорости и степени их отмыва с поверхности стеклянных пластинок.

2. Экспериментальные данные по скорости и степени отмыва нефтяных пленок водными растворами различных ПАВ в широком диапазоне температур и составов растворов.

3. Механизм взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками и аналитическое уравнение, описывающее данный процесс.

4. Результаты расчетов энергетических и кинетических параметров взаимодействия в системе нефтяные пленки - водный раствор ПАВ.

Личный вклад автора

Все экспериментальные данные получены лично автором.

Апробация результатов

Положения работы докладывались на международной научной студенческой конференции МНСК-2014, г. Новосибирск; на конференции «На стыке наук. Физико-химическая секция» 29.01.2015, г. Казань; на конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития» 2013, г. Одесса; на XVIII международной научно-практической конференции «Академическая наука - проблемы и достижения» 28-29 января 2019, г. North Charleston, USA; на научных семинарах кафедры механики многофазовых систем ТюмГУ; на конкурсах инновационных проектов УМНИК-15 и УМНИК-16.

Публикации

Основные результаты проведенных исследований отражены в 8 публикациях, из них 3 – в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК.

Объём и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и библиографического списка из 170 наименований, содержит 133 страницы, 106 рисунков и 17 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемых проблем, определены цель работы, основные задачи, научная новизна, практическая значимость работы, выносимые на защиту положения, а также их апробация.

В первой главе на основе изучения тематической литературы приведён краткий обзор физико-химических свойств ПАВ и их растворов. Рассмотрены принципы деления ПАВ на типы и группы в зависимости от характера диссоциации молекул и растворимости, описаны поверхностная активность, мицеллообразование и солюбилизация в растворах ПАВ. Проанализированы особенности свойств водных растворов ПАВ и их изменений в зависимости от температуры, концентрации, минерального состава. На основе анализа литературных источников, рассмотрены моющее действие ПАВ и экспериментальные методы его исследования. Проведен критический анализ существующей интерпретации механизмов увеличения КИН растворами ПАВ в рамках гидродинамических моделей.

Во второй главе рассматриваются объекты и методы исследования. Объектами исследования являются, во-первых, пленки из нефти Западно-Салымского месторождения с плотностью $\rho=0,877$ г/см³ и вязкостью $\mu=41$ мПа·с, которые формировались при 20°C на поверхности идентичных стеклянных пластинок. Во-вторых, водные растворы анионных и неионогенных ПАВ: алкилбензолсульфонат натрия (сульфонол), лаурилсульфат натрия (лаурил), лауретсульфат натрия (лаурет), оксифос КД-6, неонол АФ 9-12, синтанол ОС-20А, ОксиПАВ АП33, ОП-10, внутренние олефин сульфонаты и др. Растворы ПАВ готовились на дистиллированной воде, водных растворах NaCl с концентрацией до 2% на этой воде, а также на двух моделях пластовой воды: модель №1 с общим солесодержанием 1,6% и общей жесткостью 2,93

мг-экв/л ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 118мг/л; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 135 мг/л), модель №2 с общим солесодержанием 1,6% и удвоенной общей жесткостью 5,86 мг-экв/л.

В этой же главе описываются все использованные в работе методики эксперимента по измерению: *межфазного натяжения* на границе нефть-водные растворы ПАВ сталагмометрическим методом; *краевых углов смачивания* растворов ПАВ оптическим методом; *вязкости* нефти вискозиметром BROOKFIELD DV-II+PRO; *размеров частиц* ПАВ в растворах с помощью лазерного анализатора Zetatrac.

Дается также подробное описание разработанной и изготовленной для данного исследования установки, позволяющей в цифровом виде записывать кинетику отмыва нефтяных пленок водными растворами ПАВ с поверхности стеклянных пластинок, используемых в качестве модели гидрофильной поверхности пород – рис. 1.

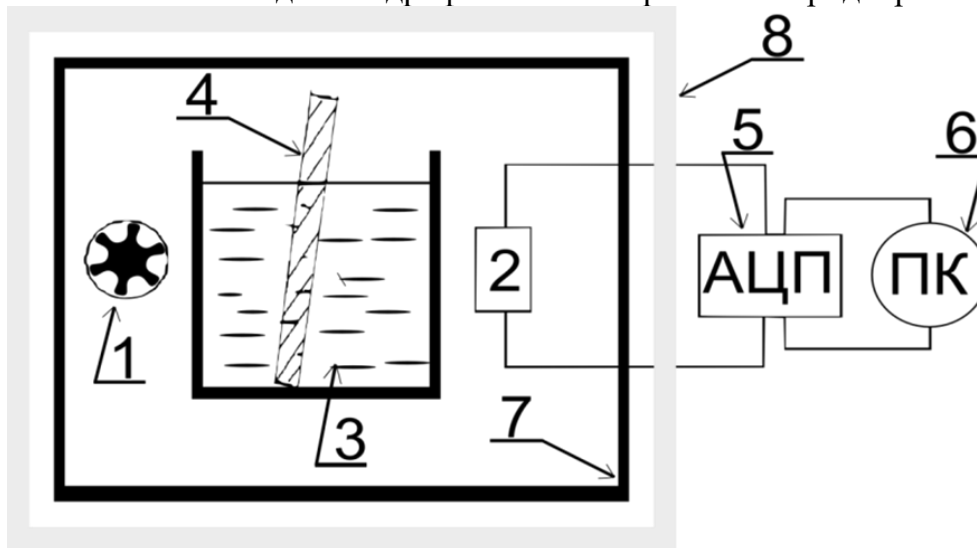


Рисунок 1. Блок-схема автоматизированной установки для оценки способности ПАВ отмыывать нефтяные пленки: 1 – источник света (светодиод); 2 – приемник света (фоторезистор); 3 – кювета с исследуемым раствором ПАВ; 4 – стеклянная пластинка с нанесенной на поверхность нефтяной пленкой; 5 – аналого-цифровой преобразователь; 6 – персональный компьютер; 7 – внешний непрозрачный корпус прибора, 8 – воздушный термостат

Эта установка фактически трансформирует известный в литературе качественный визуальный способ определения степени отмыва плёнки нефти растворами ПАВ за данный промежуток времени в количественный, высокочувствительный способ исследования моющего действия растворов ПАВ. Внутри корпуса (7) находятся источник света (1) из нескольких светодиодов, расположенных вертикально, и фотоприемник (2), состоящий из блока фоторезисторов общей площадью около 7см^2 ($1,5 \times 4,5\text{см}$). Рабочей камерой установки является кювета (3), в которую заливается исследуемый водный раствор ПАВ и опускается стеклянная пластина площадью $25 \times 75\text{мм}$ (4) с нанесенной на ее поверхность нефтяной пленкой. Для оценки скорости и степени отмыва пленки нефти исследуемым раствором ПАВ, кювета помещается между источником света (1) и фотоприемником (2). Аналого-цифровой преобразователь (5) преобразует аналоговый сигнал с фоторезисторов в цифровой, который в автоматическом режиме записывается через заданный интервал (2сек), вводится в память персонального компьютера (6) и калибруется в единицах степени отмыва пленки. За 100%-ную степень отмыва пленки нефти принимается светопропускание системы с чистой пластиной в водном растворе ПАВ, за 0% - при полном перекрытии нефтяной пленкой падающего на кювету пучка света.

Проведенные эксперименты показали, что при обеспечении идентичности подготовки поверхности стеклянных пластин между исследованиями (промывка, сушка, обезжиривание этанолом) и последующего одинакового времени выдержки пластин в нефти, кинетики отмыва пленки нефти исследуемым раствором ПАВ неплохо воспроизводятся – рис. 2.

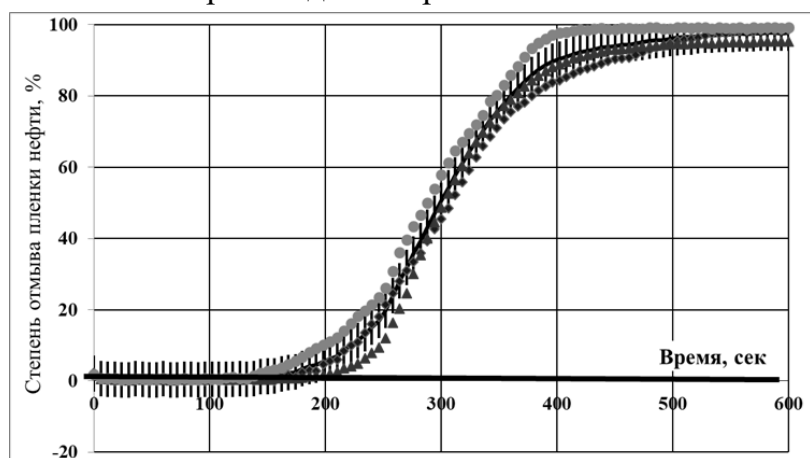


Рисунок 2.
Воспроизводимость кинетик отмыва пленки нефти с поверхности стеклянной пластины при температуре 25°C водными растворами ПАВ на примере 0,5% раствора ОС-20А

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками с учётом влияния нескольких факторов: типа и химической структуры молекул ПАВ; температуры, при которой происходит взаимодействие; состава воды, на которой готовятся растворы ПАВ; концентрации растворов ПАВ; свойств используемой нефти и времени формирования из нее пленок.

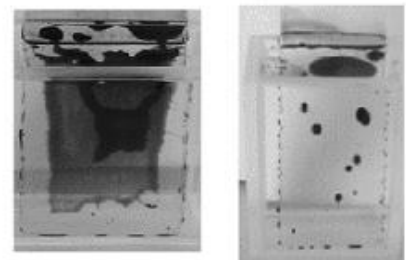
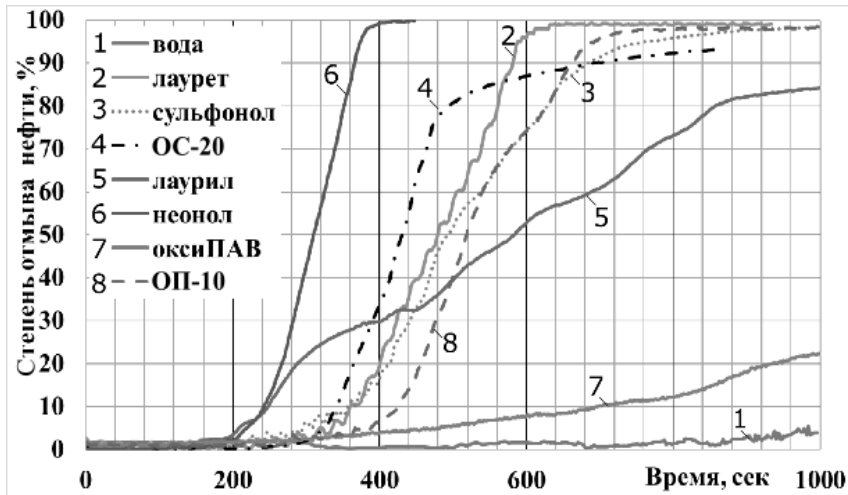
Проведенное исследование показало, что кинетики взаимодействия водных растворов разных ПАВ с нефтяными пленками резко различаются (рис. 3) и могут представлять собой:

1) хорошо воспроизводимую гладкую кривую (растворы неонола АФ 9-12; сульфонола; синтанола ОС-20А; лауретсульфата и лаурилсульфата натрия) с высокой скоростью отмыва нефтяной плёнки

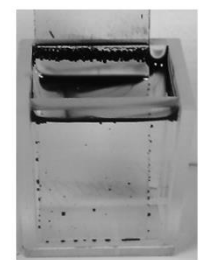
2) гладкую или полиэкстремальную кривую, обусловленную полиэкстремальным изменением толщины нефтяной пленки на пути падающего на нее света (растворы ОксиПАВ АП33, Оксифос КД-6, Нефтенол-К) с низкой скоростью отмыва нефтяной плёнки.

Дальнейшее исследование проводилось преимущественно на примере ПАВ с наиболее высокой моющей способностью, из которых два являются неионогенными (неонол АФ 9-12 и ОС-20), а три – анионными (сульфонол, лаурет и лаурил) – рис. 4-5. В водных растворах этих ПАВ на поверхности стекла от сплошной нефтяной пленки остается лишь малое количество микрокапель нефти, что соответствует почти 100% отмыву нефтяных пленок даже из высоковязкой нефти с большим содержанием высокомолекулярных соединений – фото на рис. 3 (справа).

Поскольку отобранные для дальнейших экспериментов ПАВ способны обеспечивать почти 100% отмыв пленок нефти, но за разное время, то параметром, определяющим моющее действие раствора ПАВ, является время t , через которое ими обеспечивается та или иная степень отмыва нефтяной пленки - ϕ . При температуре 25°C лучшие ПАВ с концентрацией 0,5% способны обеспечивать $\phi \sim 100\%$ через $t \sim 400-800$ сек. Вода и худшие реагенты не могут этого достигнуть даже за кратно большее время – рис. 3. При повышении температуры повышается моющее действие как воды, так и растворов ПАВ на ней – рис. 4.



ОксиПАВ АП33 ОС-20



Неонол АФ 9-12

Рисунок 3. Сопоставление кинетик отмыва нефтяных пленок 0,5% растворами разных ПАВ на дистиллированной воде при температуре 25°C (слева) и фото состояния нефтяных пленок через 20 минут эксперимента с некоторыми ПАВ (справа)

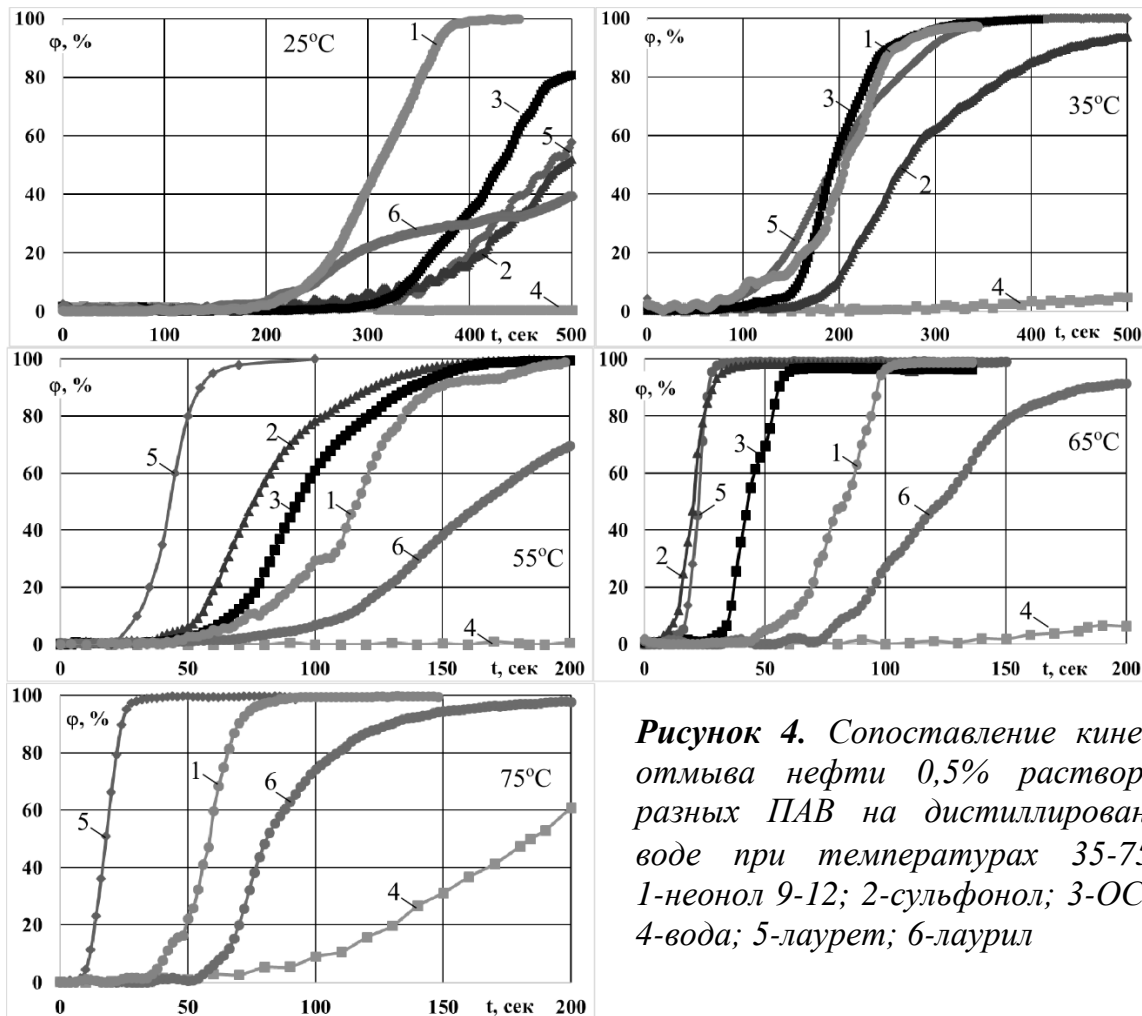


Рисунок 4. Сопоставление кинетик отмыва нефти 0,5% растворами разных ПАВ на дистиллированной воде при температурах 35-75°C: 1-неонол 9-12; 2-сульфонол; 3-ОС-20; 4-вода; 5-лаурет; 6-лаурил

Эффективность от применения ПАВ для повышения моющего действия воды можно оценить по отношению времени $t_{\text{воды}}$ и $t_{\text{ПАВ}}$, через которое достигается определенная степень отмыва нефтяной пленки ϕ этой водой и раствором ПАВ на ней. Температурная зависимость данного отношения для 0,5% растворов исследованных ПАВ при $\phi=70\%$ на дистилляте и модели пластовой воды представлена на рис.5.

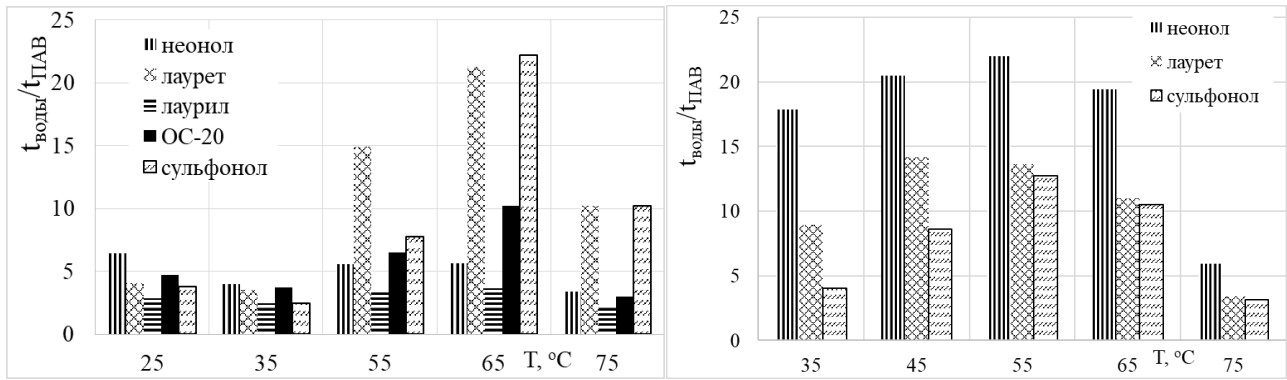


Рисунок 5. Температурная зависимость отношения времени $t_{\text{воды}}$ и $t_{\text{ПАВ}}$, через которое достигается степень отмыва нефти $\varphi = 70\%$ чистой водой и раствором ПАВ на ней, в случае дистиллированной воды (слева) и модели пластовой воды №1 (справа)

Оказалось, что в зависимости от температуры и состава воды наибольшей скоростью отмыва нефтяных пленок обладают разные ПАВ. Например, на дистиллированной воде при температуре $T = 55^\circ\text{C}$ лидером по скорости данного процесса является лаурет (рис. 5, слева), а на модели пластовой воды №1 – Неонол АФ 9-12 – рис. 5 (справа). Рис. 5 демонстрирует также наличие оптимальной температуры применения ПАВ ($T_{\text{оптим}}$), которая для исследованной нефти составляет $45\text{--}60^\circ\text{C}$. При $T > T_{\text{оптим}}$ увеличивается скорость отмыва нефти водой, в результате эффективность использования ПАВ снижается. Из выявленного эффекта фактически следует более низкая рентабельность заводнения водными растворами ПАВ глубоко залегающих нефтяных пластов с пластовой температурой $T \gg T_{\text{оптим}}$.

Четвёртая глава посвящена теоретической интерпретации полученных результатов. Схема моющего действия ПАВ по существующим в настоящее время представлениям представлена на рис. 6.

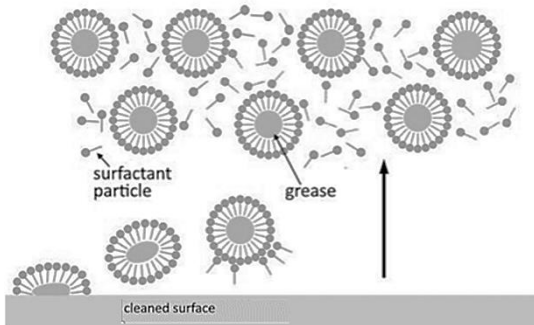


Рисунок 6. Схема моющего действия ПАВ по существующим в настоящее время представлениям [Experimental study on surface activity of surfactants on their ability to cleaning oil contaminations / J.Rakowska, K.Radwan, B.Porycka, K.Prochaska // Journal of Cleaner Production. 2017(V. 144)]

Данное представление основывается на выражении для работы адгезии $W_{\text{ад}}$ частицы масла к поверхности твердого тела, соответствующей изменению свободной поверхностной энергии ΔG до и после отрыва частицы масла от поверхности:

$$W_{\text{ад}} = \Delta G = \sigma_{\text{ТВ}} + \sigma_{\text{МВ}} - \sigma_{\text{ТМ}} = \sigma_{\text{МВ}} (1 - \cos \theta) \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{ТВ}}$; $\sigma_{\text{ТМ}}$ и $\sigma_{\text{МВ}}$ - межфазные натяжения на границах раздела твердое тело-вода, твердое тело-масло и масло-вода, θ - краевой угол смачивания – рис. 7.

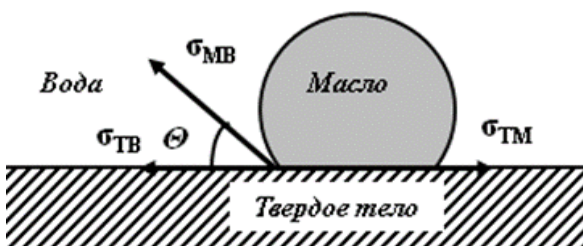


Рисунок 7. К выводу уравнения (1)

Механизм отмыва нефти в соответствии с уравнением (1) обусловлен, прежде всего, снижением значений $\sigma_{\text{мв}}$ и проникновением частиц ПАВ в пространство между частицами масла (нефти) и подложкой, что приводит к снижению взаимодействия частиц масла с поверхностью твердого тела. Полагается, что при этом тонкие пленки масляных загрязнений должны постепенно «скатываться» в шарики, которые затем легко удаляются. В результате моющее действие растворов ПАВ сводится к удалению с поверхности твердого тела неких «микрочастиц» загрязнений – рис. 6.

На рис. 8 приведено сопоставление рассчитанных по (1) значений ΔG для растворов нескольких ПАВ и значений отношения $t_{\text{воды}}/t_{\text{ПАВ}}$, при котором этими растворами достигается отмыв 70% нефти при $T=25^\circ\text{C}$.

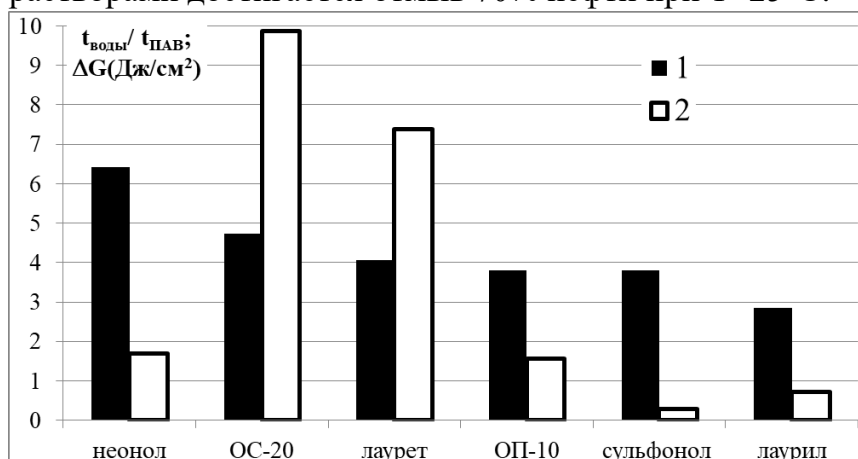


Рисунок 8. Сопоставление значений $t_{\text{воды}}/t_{\text{ПАВ}}$ (1) и величины ΔG (Дж/см²) (2) при 25°C для нескольких исследованных ПАВ

Как видим, четкая корреляция между ΔG и $t_{\text{воды}}/t_{\text{ПАВ}}$ отсутствует. Например, сульфенол, с минимальной величиной $\sigma_{\text{мв}}$ и ΔG среди исследованных ПАВ, обладает не самой высокой скоростью отмыва нефти. И наоборот, скорость отмыва нефти раствором ОС-20 оказалась высокой, несмотря на большие значения $\sigma_{\text{мв}}$ и ΔG у него. Благодаря достаточно широкому набору исследованных ПАВ удалось установить, что моющее действие по представленному на рис. 6 механизму происходит лишь в случае водных растворов малоэффективных ПАВ. Отмыв нефтяной пленки водным раствором таких ПАВ, в полном соответствии с описанным выше механизмом, начинается с ее краев, путем постепенного стягивания ее в центральной части, где толщина пленки может даже возрастать – пример на рис. 3 для оксиПАВ АП33.

Взаимодействие водных растворов высокоэффективных ПАВ с нефтяными пленками, которым в данной работе было уделено особое внимание (неонол АФ-9-12; сульфенол; синтанол ОС-20; лауретсульфат и лаурилсульфат натрия), осуществляется по принципиально иному механизму, не описанному ранее в литературе. Отмыв нефтяной пленки этими ПАВ определяется эффектами не на ее краях, а ее прорывами, которые в начальный период могут быть единичными и иметь малую площадь. При этом прорывы возникают по истечению некоторого индукционного периода τ , в течение которого отмыв нефтяной пленки практически отсутствует. Со временем лавинообразно увеличивается площадь прорыва и число прорывов вдоль поверхности пленки. При повышении температуры скорость образования таких прорывов резко увеличивается - рис. 9. Наличие индукционного времени τ фактически указывает на то, что для начала моющего действия (прорыва пленки нефти) частицы ПАВ должны преодолеть некий потенциальный барьер. Поэтому, моющее действие водных растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам является некоторым активационным процессом.

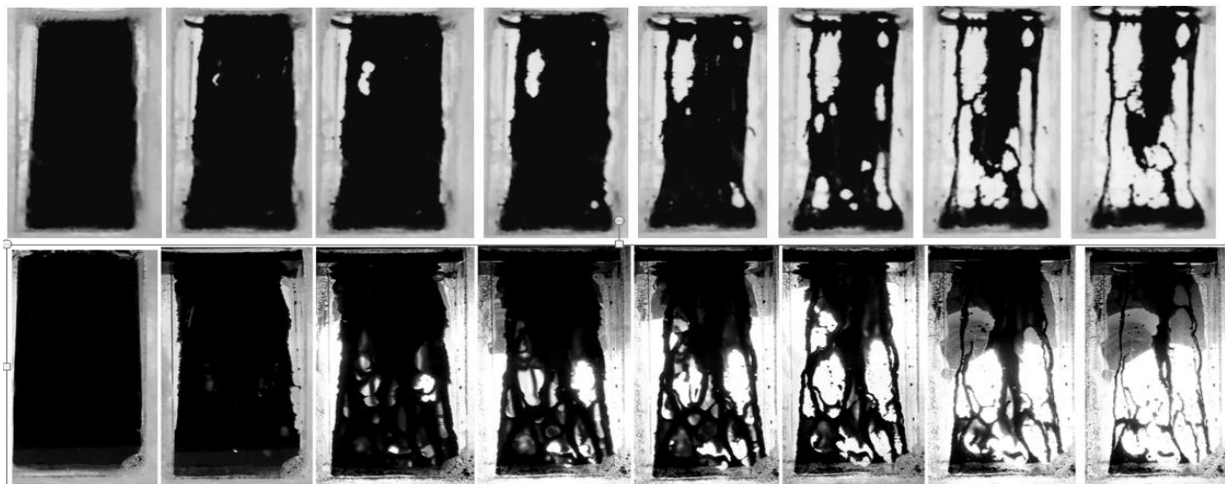


Рисунок 9. Фото последовательного изменения состояния нефтяной пленки из высоковязкой нефти после ее помещения в раствор ПАВ на примере 0,5% раствора сульфанола на модели пластовой воды №2: сверху – в течение 20 мин при $T=35^{\circ}\text{C}$; внизу – в течение 3,5 мин при $T=55^{\circ}\text{C}$. Для эксперимента использован образец нефти с вязкостью в 2 раза выше, чем на рис. 4-5

Примерами таких активационных процессов являются все явления переноса в жидкостях (диффузия, электропроводность, вязкое трение). В частности, для температурной зависимости коэффициента динамической вязкости жидкости (μ) справедливо соотношение:

$$\mu = B_{\mu} \cdot \exp(E/RT) \quad (2)$$

По аналогии с (2), представим температурную зависимость моющего действия «М» водных растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам в виде:

$$M = B \cdot \exp(E_M/RT) \quad (3)$$

где $R=8,314$ Дж/моль, E – энергия активации процесса. В качестве M в уравнении (3) был использован кинетический параметр:

$$M = (t - \tau) / \varphi \tau_0 \quad (4)$$

где t – время (сек), через которое достигается степень отмыва нефтяной пленки, равная $\varphi=0 \div 1$; $\tau_0=1$ с – нормировочный коэффициент для обеспечения безразмерности параметра M ; τ - индукционное время, в течение которого значение $\varphi \approx 0$. Для нахождения значений энергии активации E_M моющего действия ПАВ (потенциального барьера, препятствующего проникновению частиц ПАВ внутрь нефтяной пленки) уравнение (2) приводим к виду

$$\ln M = \ln [(t-\tau)/\varphi \tau_0] = E_M/RT + \ln B = E_M/RT + A \quad (5)$$

Из (5) получаем уравнение для расчета кинетик отмыва нефтяных пленок:

$$t = \tau + \varphi \tau_0 \cdot \exp(E_M/RT + A) \quad (6)$$

При корректности уравнения (5) экспериментальные данные в переменных $\ln[(t-\tau)/\varphi \tau_0]$ и $1/T$ должны аппроксимироваться прямолинейными зависимостями, по уравнениям линии тренда которых можно находить энергию активации E и A .

Хорошая спрямляемость кинетик взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками в переменных $\ln[(t-\tau)/\varphi \tau_0]$ и $1/T$ при $\varphi=0,3 \div 0,7$ с достоверностью $R^2 = 0,98 - 0,99$ продемонстрирована на рис. 10 на примере двух ПАВ - неанола АФ 9-12 и сульфанола. А на рис. 10 на примере 0,5% растворов неанола АФ 9-12 показано, что экспериментальные кинетические кривые отмыва нефтяных пленок в широком температурном интервале $25 \div 75^{\circ}\text{C}$ достаточно хорошо описываются уравнением (6) с одним и тем же значением E_M и A .

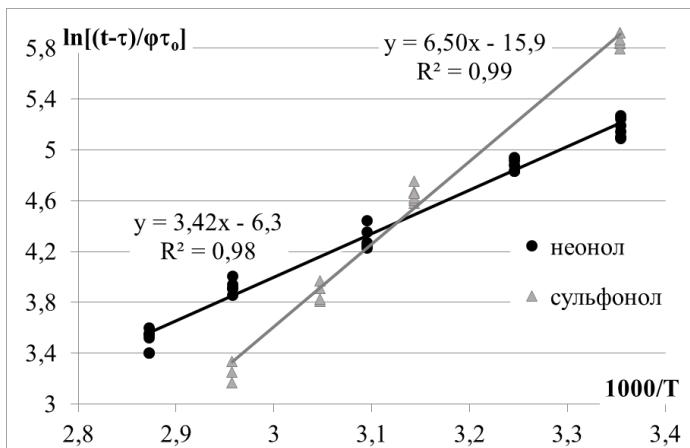


Рисунок 10. Спрямолинейность кинетик отмыва нефтяных пленок 0,5% растворами неонола АФ 9-12 и сульфонола на дистилляте в переменных $\ln[(t - \tau)/\varphi\tau_0]$ и $1/T$ с достоверностью $R^2=0,99$ и $0,9834$

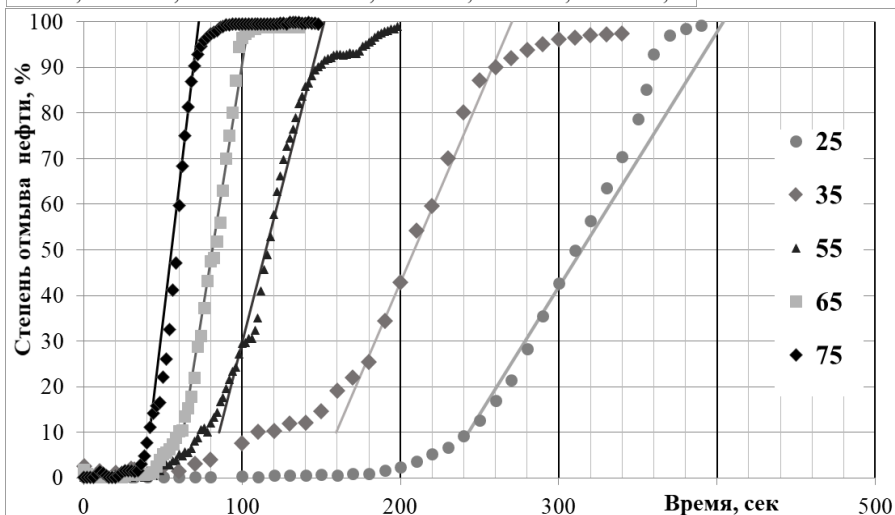


Рисунок 11. Сопоставление экспериментальных (точки) и рассчитанных по уравнению (5) при $E=28,4$ кДж/моль и $A=6,3$ (линии) кинетик отмыва нефти 0,5% водным раствором неонола АФ 9-12 при температурах $25 \div 75^\circ\text{C}$

При расчетах кинетик моющего действия на рис. 11 по уравнению (6) в качестве третьего параметра моющего действия – индукционного времени τ , использовались его экспериментальные значения. Но затем было замечено, что при данной температуре это время является линейной функцией вязкости нефти μ . В таком случае, учитывая (2), температурную зависимость τ можно представить в виде:

$$\tau = \alpha \cdot \exp(E_\mu / RT) + C \quad (7)$$

где константы α и C находятся по зависимости τ (μ). Из (7) следует, что время τ , через которое фактически начинается процесс отмыва нефтяных пленок, определяется активационным процессом с энергией активации, равной E_μ – энергии активации сдвиговых деформаций в нефти.

То, что не только индукционное время τ , но и весь процесс отмыва нефтяных пленок определяется сдвиговыми деформациями, было установлено на примере образцов нефтей двух месторождений. Оказалось, что значения энергий активации E_M для 0,5% водного раствора Неонола АФ 9-12 и E_μ для этих нефтей практически равны, поскольку отличие коэффициентов при $x=1000/T$ в уравнениях для зависимостей $\ln M$ и $\ln \mu$ от $1/T$ на рис. 12 не превышает 1% погрешности их определения.

Равенство значений энергии активации E_M и E_μ , полученных на основании двух принципиально разных экспериментальных методик в случае моющего действия 0,5% раствора неонола АФ 9-12 на дистиллированной воде по отношению к плёнкам из двух образцов нефтей с различными значениями E_μ

– подтверждает достоверность полученного аналитического уравнения (5) для кинетики моющего действия растворов ПАВ и возможности оценки по нему энергии активации моющего действия с погрешностью не более 1%;

– отражает реальную физико-химическую сущность моющего действия раствора ПАВ и указывает на то, что во время моющего действия нефтяные пленки подвергаются сдвиговым деформациям со стороны водных растворов.

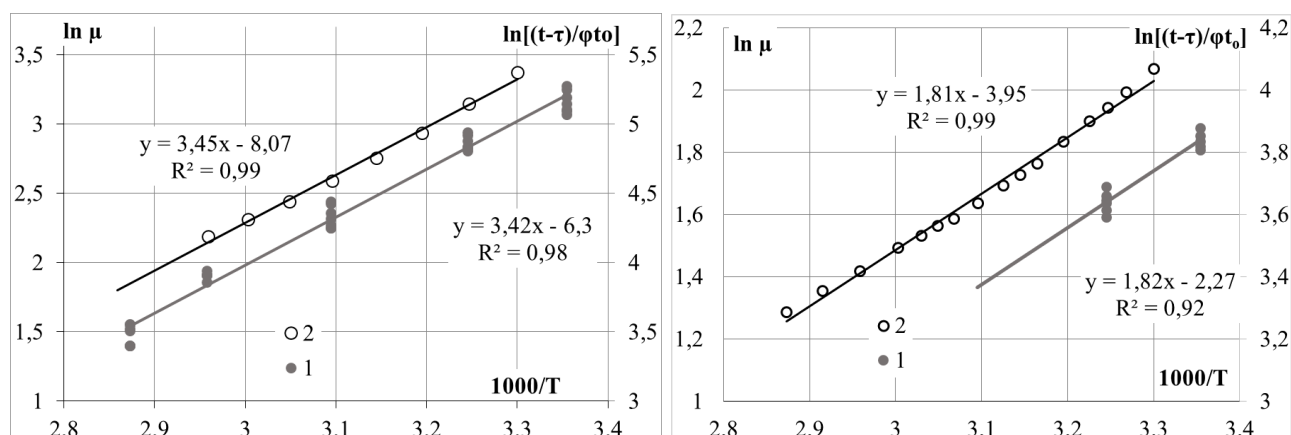


Рисунок 12. Сопоставление зависимостей $\ln M$ (1) и $\ln \mu$ (мПа сек) (2) от $1000/T$ (К) для образцов нефти Западно-Салымского (слева) и Муравленковского (справа) месторождений

Вид уравнений (5) для M других исследованных водных растворов ПАВ, в котором $x=10^3/T$, а коэффициент при «х» равен $E_M \cdot 10^{-3}/R$, а также рассчитанные по этим уравнениям значения E_M и A , приведены в таблице 1.

Таблица 1. Вид уравнений (5) и его параметры для 0,5% растворов ПАВ, а также преобладающий размер мицелл ПАВ в них

ПАВ	Состав воды	уравнение для M	E_M , кДж/моль	Диаметр мицелл
неонол АФ 9-12	дистиллят	$3,42 x - 6,3$	28,4 = E_μ	100% ~1,2 нм
	1,5% NaCl	$6,31 x - 15,4$	$52,5 \pm 0,5$	80% - 10нм
	Модель пластовой воды	$6,22 x - 15,4$	$51,7 \pm 0,5$	100% - 10нм
сульфонол	дистиллят	$6,50 x - 15,9$	$54,0 \pm 0,5$	100% ~1нм
	Модель пластовой воды	$9,13 x - 23,0$	$75,8 \pm 0,7$	90% - 160нм
Лауретсульфат натрия	дистиллят	$6,38 x - 15,9$	$53,0 \pm 0,5$	100% ~1нм
	Модель пластовой воды	$7,81 x - 19,3$	$64,9 \pm 0,6$	55% ~1,6нм 40% ~10нм
синтанол ОС-20А	дистиллят	$4,7 x - 10,2$	$39,1 \pm 0,4$	100% ~10 нм
	Модель пластовой воды	$4,99 x - 9,9$	$41,5 \pm 0,4$	80% ~10 нм

Как видим, в общем случае значения $E_M \geq E_\mu$, то есть внедрение мицелл ПАВ из водного раствора в нефть требует до 2-3 раз более значительных энергетических затрат, чем на смешение слоев нефти при сдвиговых деформациях в ней. Причем, величина E_M тем больше, чем больше размеры прямых мицелл ПАВ (таблица 1, рис. 13), а при равном размере прямых мицелл в воде значения E_M меньше у более растворимых в нефти НПАВ, по сравнению с АПАВ. Очень близкие значения E_M у 0,5% растворов исследованных АПАВ на воде полностью согласуются с близким размером их мицелл в данных растворах ~ 1нм (рис. 13, слева). Подчеркнем, что значения E_M данных растворов АПАВ близки, несмотря на достаточно значительное различие их межфазного натяжения σ на границе с нефтью (σ раствора сульфонола почти в 5 раз меньше, чем у раствора лаурилсульфат натрия и почти в 15 раз меньше, чем у лауретсульфат натрия).

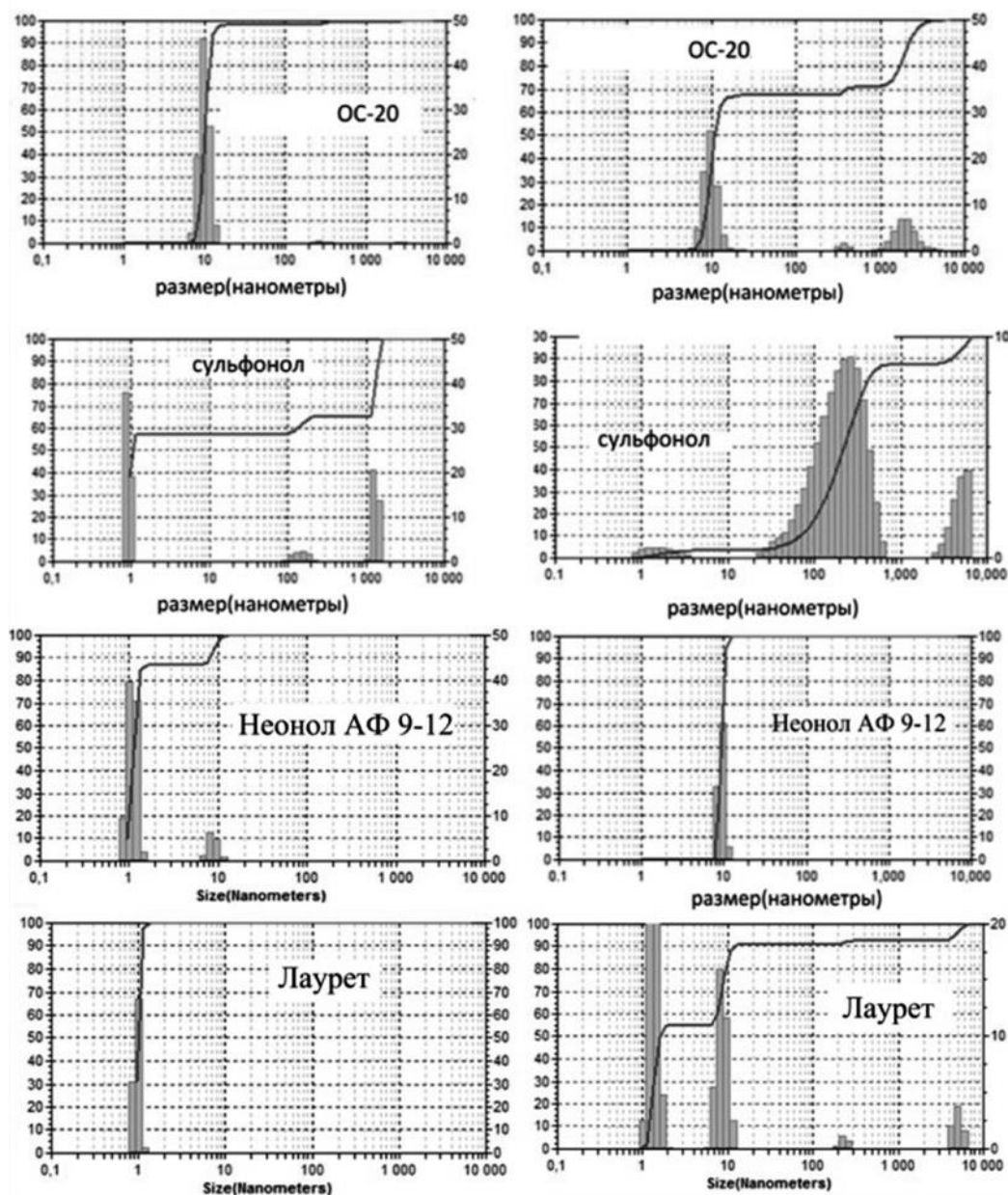


Рисунок 13. Распределения частиц по размерам при 25°C в 0,5% растворах ПАВ, приготовленных на воде (слева) и модели пластовой воды (справа), полученные с помощью лазерного анализатора Zetatrac

Почти в 2 раза меньшие значения E_m у раствора неионогенного неанола АФ 9-12 на дистилляте по сравнению с АПАВ с практически идентичными размерами мицелл (~1нм), по-видимому, обусловлены его более высокой растворимостью в нефти по сравнению с АПАВ. Более высокие значения E_m растворов неионогенного синтанола ОС-20А на чистой воде по сравнению с неонолом АФ 9-12 обусловлены в ~10 раз большим размером его мицелл (рис. 13), а также более низкой растворимостью в нефти из-за большого количества $m=20$ оксиэтилированных групп в его молекуле, увеличивающих гидрофильность молекулы.

Представленные в таблице 1 данные о влиянии состава воды на кинетику взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками также полностью согласуются с изменениями размеров мицелл ПАВ в этих растворах на рис. 13.

Например, сильное увеличение E_m растворов сульфанола на минерализованной воде по сравнению с аналогичными растворами на чистой воде согласуется и

объясняется резким увеличением диаметра его мицелл до $d \sim 200-300$ нм (вместо $d \sim 1$ нм на чистой воде). Увеличение E_M растворов неолола АФ 9-12 по мере повышения степени минерализации воды обусловлено повышением в его растворах доли мицелл с размерами $d \sim 10$ нм – рис. 13.

Влияние концентрации ПАВ на кинетику взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками рассмотрено на примере растворов неолола АФ 9-12 на минерализованной воде (1,5% NaCl) – таблица 2. Как видим, снижение концентрации раствора неолола АФ 9-12 с $C_{ПАВ} = 1,5\%$ до 0,01% приводит к постепенному уменьшению E_M , что полностью согласуется с уменьшением размеров мицелл этого ПАВ в таких растворах – рис. 14.

Таблица 2. Влияние концентрации ПАВ на параметры его растворов, приготовленных на минерализованной воде с 1,5% NaCl на примере неолола АФ 9-12

С _{ПАВ} , %	Уравнение для М	А	Е _М , кДж/моль	Доля молекул ПАВ в мицеллах
0,01%	0,93 x + 2,95	2,95	7,7	~0,8%
0,05%	1,63 x + 0,16	0,16	13,6	~2%
0,10%	2,49 x - 2,43	-2,43	20,7	~10%
0,25%	4,3 x - 8,3	-18,3	35,8	~70%
0,50%	6,22 x - 15,4	-15,4	51,7	~92%
1,5%	7,31 x - 17	-17	60,8	~100%

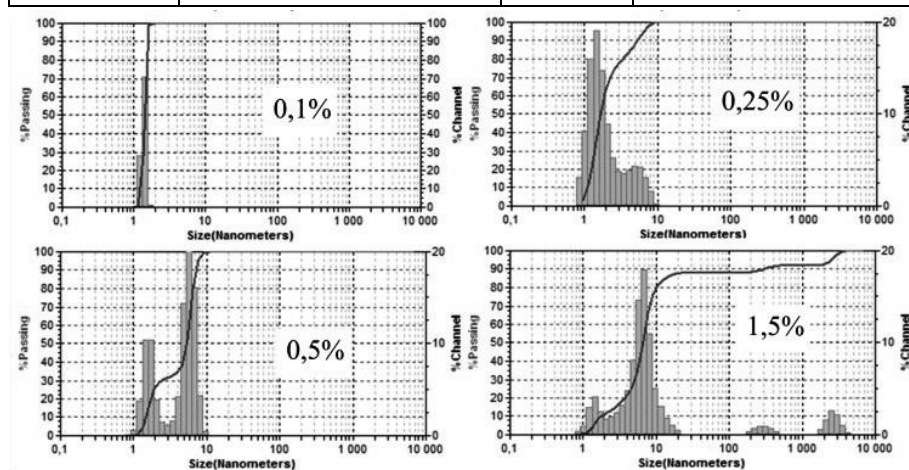


Рисунок 14. Распределения частиц по размерам при 25°С в растворах неолола АФ 9-12 приготовленных на воде с 1,5% NaCl при различной концентрации ПАВ

А изменение знака параметра «А» в данных растворах происходит при концентрации $C_{ПАВ} < 0,05\%$, при которой доля молекул в виде мицелл в них становится пренебрежимо малой (менее 2%) – таблица 3. Следовательно, в растворах данного ПАВ с концентрацией $C_{ПАВ} < 0,05\%$ отмыв нефтяной пленки с поверхности твердого тела преимущественно определяется уже не мицеллами, а его молекулами, размеры которых много меньше мицелл. В таком случае, представленные в таблице 3 данные, демонстрирующие снижение значений E_M по мере уменьшения концентрации ПАВ в водном растворе, можно рассматривать как еще одно доказательство наличия корреляции между E_M и размерами частиц ПАВ в растворе.

Выявленный эффект указывает также на возможность обеспечения более высокой скорости отмыва пленок нефти от поверхности твердого тела водными растворами ПАВ низкой, а не высокой концентрации. И действительно, как продемонстрировано на рис. 15 на примере неолола АФ 9-12 (наиболее часто используемый ПАВ для заводнения нефтяных пластов), отмыв 50% нефти от поверхности твердого тела обеспечивается за минимальное время более низкими его концентрациями (не более 0,5%), особенно при высоких температурах.

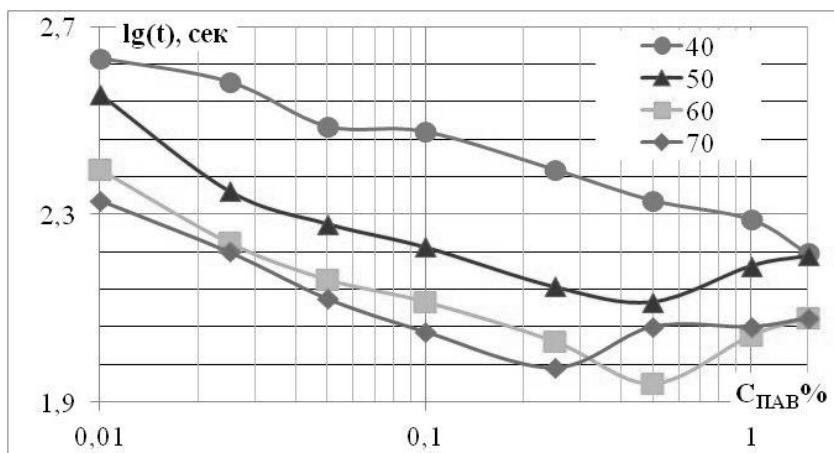


Рисунок 15. Зависимость времени, через которое достигается 50% степень отмыва пленки нефти при температурах $T=40\div 70^\circ\text{C}$, от концентрации раствора неонола АФ 9-12 на минерализованной воде с 1,5% NaCl

Это обусловлено особенностью неонола АФ 9-12, растворимость которого в воде понижается при повышении температуры. В результате при так называемой температуре помутнения (84°C для 1% раствора неонола АФ 9-12 на дистиллированной воде, на минерализованной воде эта температура ниже), раствор данного НПАВ переходит в двухфазное состояние, при этом размеры его частиц достигают микронных размеров, что сравнимо с размерами пор нефтеносных пород. Заводнение нефтяных пластов такими растворами может привести к снижению извлечения нефти за счет снижения проницаемости пластов из-за забивания их пор частицами ПАВ.

Учитывая, что пластовая температура большинства месторождений Западной Сибири составляет $60\text{-}90^\circ\text{C}$, применение Неонола АФ 9-12 на них неэффективно, а при температуре более 70°C недопустимо из-за сильного увеличения размеров его частиц в минерализованной пластовой воде. Для таких нефтяных пластов необходимо использовать композиционные смеси на основе АПАВ, растворимость которых с ростом температуры, в отличие от НПАВ, наоборот, повышается, и следовательно, снижаются размеры их мицелл. По этой же причине АПАВ не пригодны для заводнения пластов с низкими температурами (ниже 50°C).

На природу физико-химического механизма моющего действия водных растворов высокоэффективных ПАВ по отношению к нефтяным пленкам указывают следующие выявленные эффекты:

- 1) отсутствие четкой корреляции параметра моющего действия $t_{\text{воды}}/t_{\text{ПАВ}}$ с изменением энергии адгезии нефти к поверхности твердого тела (рис. 8);
- 2) возникновение в нефтяной пленке прорывов, количество и площадь которых лавинообразно увеличивается со временем (рис. 9);
- 3) наличие для каждого водного раствора ПАВ вполне определенной энергии активации их моющего действия E_M (таблицы 1-2);
- 4) корреляция параметров моющего действия (E_M и τ) с вязкостью нефти и размерами прямых мицелл (рис 12-14, таблицы 1-2, уравнение 7).

Предлагаемые в литературе механизмы моющего действия не пригодны для описания выявленных эффектов даже на начальной стадии (стадии I) моющего действия, длительность τ которой определяется не временем формирования адсорбционных слоев, а вязкостью нефти – уравнение (7). Кроме того, определяющей стадией отмыва нефтяных пленок является не отрыв частиц загрязнения от поверхности твердого тела, а прорыв их сплошных пленок – стадия II отмыва нефтяных пленок. Этой стадии на кинетических кривых соответствует область линейной зависимости степени ϕ отмыва пленок от времени t . А приведенные на рис. 11 примеры кинетических кривых свидетельствуют, что этой стадии исследуемого процесса соответствует, как правило, наиболее значительная его часть с $\phi = 0,2 \div 0,8$.

Зависимости от энергии активации E_{μ} нефти длительности τ стадии I отмыва пленок, а также энергии активации E_M на стадии II этого процесса, указывают на то, что нефтяные пленки со стороны контактирующих с ними водных растворов ПАВ подвергаются сдвиговым деформациям. Единственной гипотезой, позволяющей объяснить наличие корреляции значений E_M с размерами прямых мицелл ПАВ в водном растворе, является, на наш взгляд, принятие возможности проникновения этих прямых мицелл, как минимум внутрь межфазного слоя водный раствор - нефть. На первый взгляд данная гипотеза противоречит существующим представлениям о межфазных слоях, согласно которым эти слои состоят из молекул ПАВ, а их мицеллы находятся в объеме раствора. Тем не менее, выдвинутая гипотеза согласуется с точкой зрения авторов работы [Холмберг, К. Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.], которые утверждают, что процесс адсорбции ПАВ правильнее рассматривать, как процесс самоассоциации, в результате чего в адсорбционных слоях формируются дискретные мицеллы.

На то, что процесс внедрения прямой мицеллы в межфазный слой (или ее формирования внутри адсорбционного слоя за счет самоассоциации) не тривиален, указывает длительность стадии I моющего действия, время τ которой может быть даже больше времени стадии II. То есть формирование условий для прорыва нефтяных пленок и сам процесс их прорыва требуют почти одинакового времени.

Полагаем, что место первого прорыва пленки случайно, обусловлено динамическим состоянием ее межфазного слоя на границе с раствором ПАВ, наличием в нем бислоев и возможности самоассоциации молекул ПАВ в дискретные мицеллы. После появления прямой мицеллы в межфазном слое в нем начинает формироваться микроуглубление из-за захвата этой мицеллой некоторого количества нефтяных молекул за счет сольubilизации. Возникшая при этом в межфазном слое деструктуризация приводит к резкому росту вероятности внедрения в него дополнительного числа прямых мицелл, причем в той большей степени, чем больше их там уже имеется. А благодаря сольubilизационной способности этих мицелл происходит стремительное увеличение возникшего микроуглубления, как по глубине, так и по площади, обеспечивая прорыв нефтяной пленки.

На этот, как полагается, основной процесс, может накладываться диффузионный массоперенос молекул и образованных из них обратных мицелл ПАВ из межфазного слоя внутрь нефтяной пленки. Это будет приводить к дополнительному снижению межфазного натяжения, изменению состава и деструктурированию межфазного слоя. Но если бы прорыв нефтяных пленок определялся лишь массопереносом через пленку молекул и обратных мицелл ПАВ, то максимальная скорость отмыва нефти обеспечивалась бы реагентами с минимальным ГЛБ, что не согласуется с рис. 16.

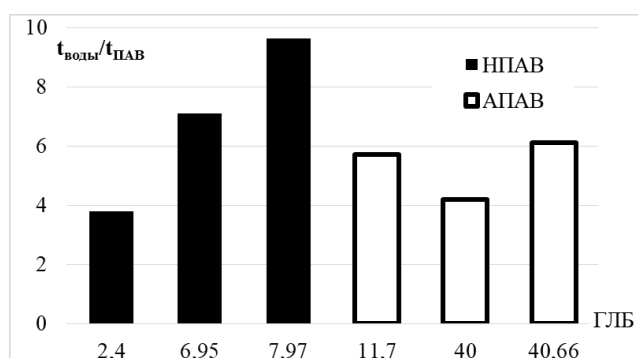


Рисунок 16. Влияние рассчитанных по методу Дэвиса значений ГЛБ молекул ПАВ (ОП-10, ОС-20, неол АФ 9-12, сульфонол, лаурил, лаурет) на моющее действие их 0,5% водных растворов на дистиллированной воде при $T=25^{\circ}\text{C}$

Кроме того, по этому механизму прорыв нефтяных пленок должен отсутствовать в случае практически не растворимых в углеводороде ПАВ, каким является, например, сульфонол (ГЛБ=11,7). А поскольку фото на рис. 9 убедительно демонстрирует наличие этих прорывов и в случае растворов сульфонола, приходим к выводу, что вклад от диффузионного массопереноса молекул и образованных из них обратных мицелл ПАВ из межфазного слоя внутрь нефтяной пленки в моющее действие растворов ПАВ является незначительным. Основную роль в прорыве нефтяной пленки играют не обратные, а прямые мицеллы из молекул ПАВ, размерами которых определяется данный процесс и значение E_M .

Таким образом, механизм отмыва нефтяных пленок высокоэффективными ПАВ можно рассматривать процесс сдвиговых деформаций межфазного слоя на границе раздела нефть-раствор ПАВ при внедрении в него (и/или самоассоциации в нем) прямых мицелл, а также их массопереноса вслед за смещающимся межфазным слоем в результате появления в пленке микроуглублений вследствие солубилизации частиц нефти мицеллами ПАВ и последующего лавинообразного увеличения этих микроуглублений по глубине, площади и числу.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана методика и проведено исследование фотометрическим способом взаимодействия растворов ПАВ с нефтяными пленками по кинетике их отмыва с модельной гидрофильной поверхности твердого тела (стеклянные пластинки) в диапазоне температур $T=25-75^{\circ}\text{C}$. В результате отобраны пять ПАВ российского производства с максимальным моющим действием (неонол АФ 9-12; синтанол ОС-20; лаурет- и лаурилсульфат натрия; сульфонол), на примере которых это действие исследовалось наиболее досконально.
2. Установлено, что отмыв нефтяных пленок водными растворами отобранных лучших ПАВ является активационным процессом и впервые получено аналитическое уравнение для его кинетики. Продемонстрировано хорошее соответствие рассчитанных по полученному уравнению кинетических кривых этого процесса экспериментальным данным при $T=25-75^{\circ}\text{C}$ с одним и тем же значением энергии активации E_M для исследуемого раствора ПАВ.
3. Рассчитаны и сопоставлены энергии активации моющего действия E_M по отношению к нефтяным пленкам для растворов пяти отобранных лучших ПАВ на воде разного состава. Показана взаимосвязь найденных значений E_M с размерами мицелл ПАВ в этих растворах, а также с энергией активации вязкого течения E_{μ} нефти, использованной для получения нефтяных пленок.
4. Выявлено два различных механизма моющего действия водных растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам, причем общеизвестный механизм, обусловленный снижением адгезии нефти к твердой подложке свойственен лишь малоэффективным ПАВ, которые отмывают пленки, начиная с их краев, путем постепенного их «стягивания» в центральной части. Впервые предложен механизм моющего действия высокоэффективных ПАВ как процесс сдвиговых деформаций межфазного слоя на границе раздела нефть-раствор ПАВ при внедрении в него прямых мицелл, а также их массопереноса вслед за смещающимся межфазным слоем в результате появления в пленке микроуглублений вследствие солубилизации частиц нефти мицеллами ПАВ и последующего лавинообразного увеличения этих микроуглублений по глубине, площади и числу.
5. Показано, что широкое использование неонола АФ 9-12 в химических методах увеличения нефтеотдачи (МУН) соответствует наиболее высокой моющей способности по отношению к нефтяным пленкам растворов именно этого ПАВ на

моделях пластовых вод. Однако применение этого ПАВ имеет ограничение по температуре из-за наличия у него температуры помутнения (83°C в растворах на дистиллированной воде), снижающейся по мере повышения содержания солей жесткости в воде. Поэтому при высоких пластовых температурах в химических МУН следует использовать анионные ПАВ, которые, наоборот, не пригодны для закачки в пласт при низких пластовых температурах. Таким образом, для заводнения пластов необходимо отбирать ПАВ с учетом теплофизических параметров нефтяных пластов и состава их вод.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Семихина, Л. П. Исследование пригодности реагентов для химических методов заводнения по их способности отмывать пленки нефти / Л. П. Семихина, С. В. Штыков, Е. А. Карелин // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2015. – № 5. – С. 236-256. (DOI: <http://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2015-5-236-256>)
2. Семихина, Л. П. Оптимизация состава реагента для ASP-технологии повышения нефтеотдачи пластов по размерам его ассоциатов в растворе / Л. П. Семихина, О. В. Андреев, С. В. Штыков, Е. А. Карелин // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2015. – № 5. – С. 114-118.
3. Семихина, Л. П. Влияние моющего действия водных растворов поверхностно-активных веществ на извлечение нефти из пластов / Л. П. Семихина, Е. А. Карелин, С. В. Штыков // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2019. – № 1. – С. 38-44.

В других изданиях:

1. Семихина, Л. П. Влияние температуры на способность водных растворов реагентов отмывать нефть с поверхности твердого тела / Л. П. Семихина, С. В. Штыков, А. М. Пашнина, Е. А. Карелин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2015. – Т. 1. – № 3. – С. 39-51.
2. Штыков С. В. Влияние размеров мицелл сульфонола в водных растворах на его моющую способность / С. В. Штыков, А. М. Пашнина // Результаты научных исследований: сборник статей Международной научно-практической конференции 05.10.2015, Екатеринбург. – Уфа: Аэтерна, 2015. – С. 23-29.
3. Семихина, Л. П. Возможность оптимизации состава реагента для повышения нефтеотдачи пластов по размерам его ассоциатов в растворе / Л. П. Семихина, С. В. Штыков, Е. А. Карелин // На стыке наук. Физико-химическая серия. III Международная научная Интернет-конференция 29.01.2015. – Казань: ИП Синяев Д. Н., 2015. – Т. 2 – С. 62-65.
4. Семихина, Л. П. Оценка роли моющего действия водных растворов поверхностно-активных веществ на извлечение нефти из пластов / Л. П. Семихина, Е. А. Карелин, С. В. Штыков, И. В. Ковалева // Academic science – problems and achievements. Материалы XVIII международной научно-практической конференции 28-29.01.2019. North Charleston, USA. – Morrisville: Lulu Press, Inc., 2019. – Т. 1 – С. 111-113.
5. Семихина, Л. П. Кинетические и термодинамические параметры взаимодействия водных растворов поверхностно-активных веществ с нефтяными пленками / Л. П. Семихина, С. В. Штыков, Е. А. Карелин, И. В. Ковалева, Е. В. Тарасова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2019. – Т. 11. – № 1. – С. 5-17.

