

**SURFACTANTS SOLUBILIZING EFFECT ON OIL AND PRODUCED
WATER TREATMENT**

Galia S. Khuzina, Lubov A. Magadova, Marina S. Podzorova
Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 65, Leninsky prospect,
Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

Surfactant solubilizing ability is ability to produce solubilised oil in water solution. Stable dispersed systems are self-induced straight ultramicro emulsions, that form because of spontaneous mutual penetration of surfactants solutions and crude oil. Oilfield well production treatment and field pipeline transport surfactants solubilizing ability analysis results are presented in current work.

Key words: surfactants, micellization, solubilization, CMC (critical micelle concentration) solubilizing ability, water treatment

На процесс подготовки воды при очистке ее от остаточной нефти влияет солюбилизирующая способность поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемых в процессах внутрипромыслового транспорта и подготовки нефти.

Дифильность молекул ПАВ, то есть наличие у них полярной и неполярной частей, – характерная особенность их строения, придающая этим молекулам особые свойства. С увеличением асимметрии молекул (рост длины гидрофобной цепи), их поверхностная активность возрастает (правило Траубе), и, соответственно, усиливается их особое поведение в растворе. При малых концентрациях ПАВ образуют истинные растворы, диспергируясь до отдельных молекул (или ионов). Однако с ростом концентрации двойственность свойств молекул таких дифильных веществ приводит к самоассоциации их в растворе, результатом чего является образование так называемых мицелл. В соответствии с рекомендациями Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), мицеллами называют агрегаты из длинноцепочечных дифильных молекул или ионов ПАВ, образующиеся самопроизвольно в их растворах при определенной концентрации, зависящей от природы полярной группы и, особенно, от длины цепи молекулы. Образование мицелл происходит при кооперативном связывании между собой мономеров при концентрациях, превышающих довольно узкую область, называемую критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Термодинамической движущей силой мицеллообразования являются гидрофобные взаимодействия. Так, если дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой – углеводородная фаза, то углеводородная часть дифильной молекулы выталкивается из водной среды, чтобы избежать, насколько возможно, контакта цепи с водой. В результате образуются мицеллы, внутренняя часть которых, так называемое ядро, состоит из жидкого углеводорода (объединившихся плотно упакованных углеводородных цепей), а внешняя, обращенная к водному раствору — из полярных групп.

Различают прямые и обратные мицеллы. Идеализированные структуры прямых и обратных мицелл приведены на рисунке 1. В воде и в других полярных растворителях ПАВ ассоциируют

с понижением свободной энергии раствора. Данный процесс включает в себя создание поверхности, разделяющей полную фазу с гидрофобной частью ПАВ. Эти гидрофобные части ассоциируют (объединяются) с образованием нанокაпелек нефти как взаимопроникающих частей, которые отделены от воды или растворителя гидрофильной или сольвофильной концевой группой (головой). Концевые группы (головы) служат основой для создания структуры двойного электрического слоя между водной и нефтяной псевдофазами.

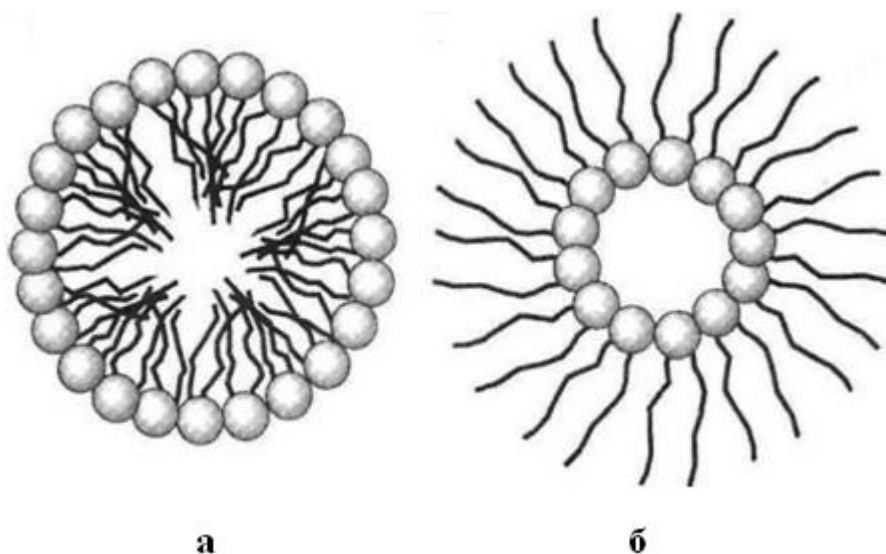


Рис. 1. Схематические структуры номинально сферических (а) и обратных (б) мицелл.

Долгое время существовали различные точки зрения на вопрос, являются ли мицеллы сферическими. Многие из ранних моделей предполагали идеальную сферическую форму мицелл, но на настоящий момент общепринятым является тот факт, что ненабухшие мицеллы с большой вероятностью могут отклоняться от идеальной сферической формы, особенно, если упаковка концевых групп (голов) «разбавлена» до того, чтобы полностью покрыть поверхность раздела «растворитель-нефть». Наиболее часто отклонения от сферичности наблюдаются в случае обратных мицелл, где силы, поддерживающие сферическую форму, наиболее активны, если взаимоотталкивающиеся головы собраны вместе. Как обратные, так и обычные мицеллы обретают более сферическую форму при набухании в растворителе. Такие набухшие мицеллы известны как капельки микроэмульсий.

Мицеллообразование – самопроизвольный процесс, т.е. изменение потенциала Гиббса отрицательно ($\Delta G < 0$). Основной вклад в величину изменения потенциала Гиббса ΔG вносит не изменение энтальпии, незначительное по величине, а изменение энтропии. Удаление из воды в мицеллы углеводородных цепей гидрофобных молекул разупорядочивает структуру воды, в результате чего энтропия системы увеличивается ($\Delta S > 0$).

С мицеллообразованием связан процесс солюбилизации, играющий важную роль во многих природных и технологических процессах. Термин солюбилизация введен в науку первооткрывателем мицелл Мак-Беном для обозначения особого способа перевода нерастворимого в данном растворителе вещества в раствор путем предварительного образования коллоидной системы, частицы которой способны поглощать это вещество.

В водных мицеллярных растворах солюбилизируются вещества, нерастворимые в воде; в органических растворах ПАВ, где внутренняя часть мицелл состоит из полярных групп, солюбилизируются полярные молекулы воды. Солюбилизация происходит в том случае, когда в растворе есть мицеллы ПАВ ($C_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$). Коллоидное ПАВ в этом случае называется солюбилизатором, а коллоидно-растворенное вещество - солюбилизатом.

Солюбилизация — самопроизвольный и обратимый процесс; конкретной концентрации поверхностно-активного вещества и температуре соответствует вполне определенное насыщение раствора солюбилизатом. В результате солюбилизации получаются устойчивые дисперсные системы.

В зависимости от природы солюбилизатов реализуются разные способы расположения их внутри мицеллы. Неполярные углеводороды (например, бензол), как правило, растворяются во внутренней части мицелл (рис. 2, а); частично смешивающиеся полярные вещества (например, фенол, октанол, длинноцепочечные амины) растворяются внутри мицелл так, что их углеводородные цепи направлены в объем мицелл, а полярные группы — в водную фазу (рис. 2, б). Нерастворимые в углеводородах органические вещества (сложные спирты, сахар, некоторые красители) адсорбируются на внешней поверхности мицелл.

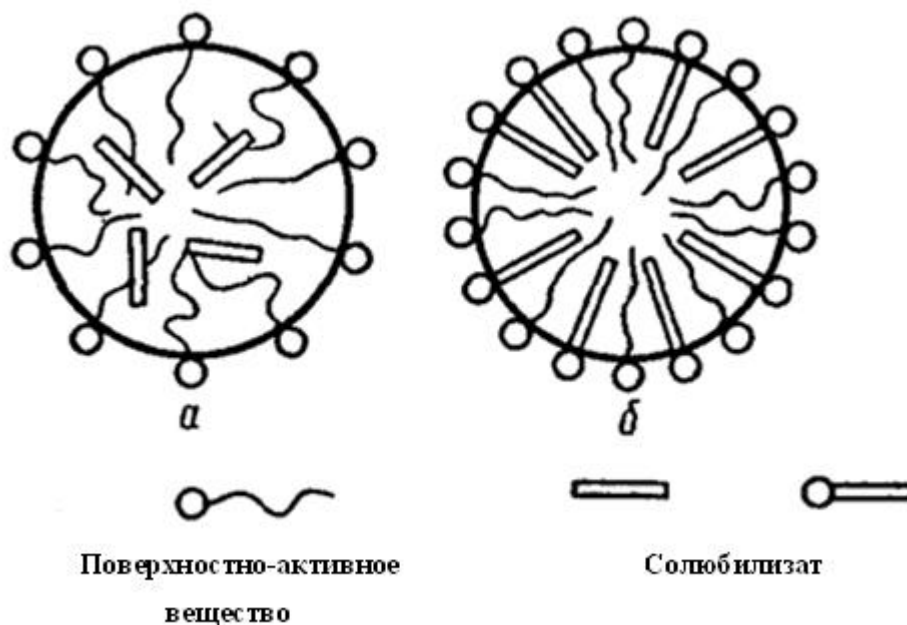


Рис. 2. Схематическое изображение солюбилизации углеводородов (а) и полярных органических веществ (б) в мицеллах ПАВ

Поверхностно-активные вещества с короткими углеводородными цепями (менее восьми метиленовых групп) не обладают солюбилизирующей способностью, поскольку размер их молекул настолько мал, что они свободно внедряются в пространство между молекулами воды. Иными словами, образование мицелл у таких ПАВ практически не происходит.

Независимо от того являются ли концевые группы заряженными или нет, их упаковка определяется силами отталкивания между ними, а также силами сольватации с растворителем.

Ионная сила также влияет на степень связывания противоиона с заряженной концевой группой (головой) и, соответственно, на силы отталкивания между концевыми группами (головами).

При солюбилизации в пластинчатых мицеллах органическое вещество входит внутрь мицеллы, располагаясь между углеводородными концами молекул ПАВ и тем самым раздвигая слои молекулярных цепей. Изменение строения пластинчатых мицелл при солюбилизации изображено на рис. 3.

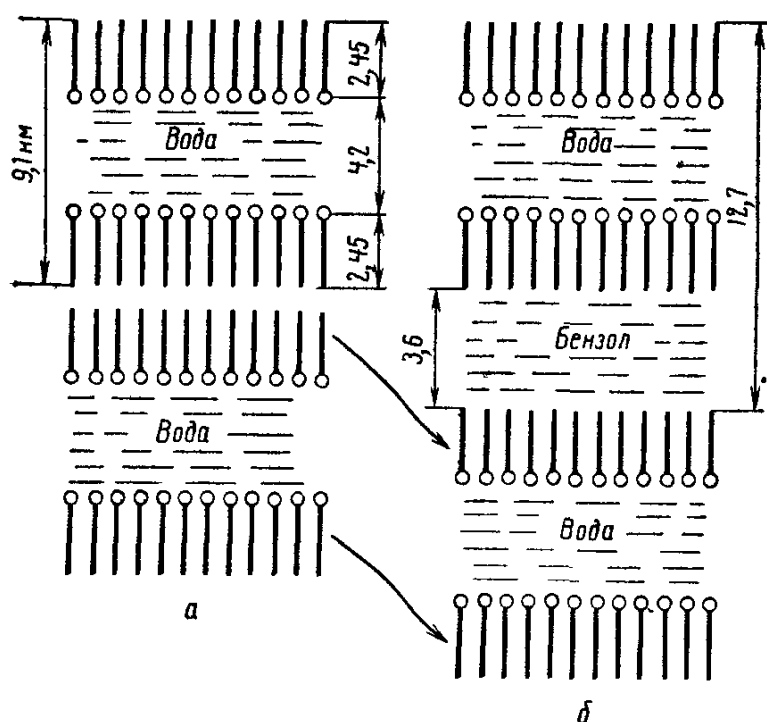


Рис. 3. Солюбилизация бензола в мицелле олеата натрия

а – мицеллярный раствор до солюбилизации; б – то же после солюбилизации

Растворяющая способность мицелл важна и в тех случаях, когда количества растворяемого вещества малы (на одну мицеллу приходится всего лишь несколько молекул). Мицеллярные растворы дают возможность оценивать кислотно-основные или электрохимические свойства соединений, нерастворимых другими способами. Они делают возможным проведение определенных химических процессов, связанных с мицеллярным катализом. Мицеллы обеспечивают транспорт нерастворимых образцов через неблагоприятную в других случаях фазу раствора. Так, например, с помощью мицелл транспорт веществ может быть использован для ускорения созревания и роста кристаллов, которые могут быть желательным или нежелательным побочным эффектом присутствия избытка ПАВ в метастабильной и многофазной системе. Все эти особенности существенны на начальном этапе растворения основных химических агентов, нерастворимых иными способами.

При объяснении механизма солюбилизации под действием неионогенных ПАВ принимают, что их влияние аналогично эффекту ионогенных ПАВ. В соответствие с этим, неполярные

вещества растворяются внутри мицеллы в углеводородной среде. Полярные молекулы со слабо гидрофильными группами (типа высших жирных спиртов) своей гидрофобной частью находятся в пограничном слое с внутренней стороны, а гидрофильной частью направлены наружу, то есть в водную среду по периферии мицеллы. Вещества не растворимые ни в воде, ни в углеводородах (например, диметилфталат) адсорбируются на поверхности мицелл.

Значения ККМ для большинства неионогенных ПАВ существенно ниже, чем ККМ соответствующих ионогенных продуктов, поэтому в разбавленных растворах солюбилизирующее действие неионогенных поверхностно-активных веществ эффективнее, чем действие ионогенных ПАВ.

Солюбилизирующая способность деэмульгаторов характеризует их свойство образовывать солюбилизированный раствор нефти в воде. Особенно концентрированные солюбилизированные растворы образуются при интенсивном гидродинамическом воздействии и при одновременном присутствии химических реагентов, применяемых для интенсификации нефтедобычи, ингибиторов солеотложения и коррозии, применяемых в системе нефтесбора. Такие солюбилизированные растворы могут смешиваться с водой в любых соотношениях, не изменяя при этом устойчивости прямой эмульсии. По причине того, что нанок капельки нефти растворяются в воде за счет солюбилизации в мицеллах ПАВ, образуется микроэмульсия нефти в воде.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Исследование солюбилизирующих свойств ПАВ, применяемых для внутрипромыслового транспорта и подготовки скважинной продукции на нефтяном месторождении, выявление процесса солюбилизации как причины образования устойчивых прямых эмульсий, практически не разрушаемых традиционными методами подготовки воды на промысле.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе исследовалась солюбилизирующая способность применяемых на промысле поверхностно-активных веществ, а именно, деэмульгатора СНПХ-4315Д, ингибитора коррозии Сонкор-9011М, ингибитора солеотложения СНПХ-5312Т. Исследования проводились на нефти, поступающей на установку предварительного обезвоживания, и модели пластовой воды, соответствующей пластовой воде месторождения по общей минерализации.

В качестве показателя солюбилизирующей способности C^c принималось отношение концентрации нефти в воде C_o , полученной в присутствии деэмульгатора, к концентрации нефти в воде C_x , полученной в холостом опыте:

$$C^c = C_o / C_x$$

Лучшими по показателю солюбилизирующей способности являются деэмульгаторы, имеющие наименьшее значение C^c .

Солюбилизирующая способность определялась следующим способом:

- В делительную воронку конической формы наливали 400 мл модельной воды и перемешивали с помощью мешалки пропеллерного типа при скорости 2600 об/мин. Затем

при включенной мешалке медленно порциями вливали безводную нефть в течение 1 минуты. Нефть добавляли в количестве 1% от объема воды. По окончании добавления нефти смесь перемешивали в течение 5 минут. После этого при включенной мешалке в смесь микродозатором вводили ПАВ в товарной форме при технологически применяемых дозировках, а именно: деэмульгатор СНПХ-4315Д – 30 г/т нефти, ингибитор коррозии Сонкор-9011М – 25 г/м³ воды, ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т – 20 г/м³ эмульсии. Смесь перемешивали в течение 3 минут. После этого мешалку выключали и выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре.

- Через 24 часа из делительной воронки отбирали для анализа среднюю пробу воды объемом 100 мл. Концентрацию нефти в отобранных пробах воды C_o определяли на спектрофотометре КФК-3КМ по ОСТ 39-133-81 (рис.4). В качестве базы сравнения использовали результаты, полученные в холостом опыте без дозирования ПАВ.



Рис.4. Спектрофотометр КФК-3КМ

Полученные результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Солюбилизирующая способность реагентов

Проба	Содержание нефтепродуктов в воде, мг/дм ³	Показатель солюбилизирующей способности
Холостая проба (1)	17	1,00
Холостая проба (2)	17	1,00
Деэмульгатор СНПХ-4315Д (1)	20	1,18
Деэмульгатор СНПХ-4315Д (2)	21	1,24

Journal of International Scientific Publications:
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3

Ингибитор коррозии Сонкор-9011М (1)	18	1,06
Ингибитор коррозии Сонкор-9011М (2)	19	1,12
Ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т(1)	4	0,24
Ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т(2)	4	0,24
Ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т + деэмульгатор СНПХ-4315Д (1)	11	0,65
Ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т + деэмульгатор СНПХ-4315Д (2)	11	0,65
Ингибитор коррозии Сонкор-9011М+ деэмульгатор СНПХ-4315Д (1)	18	1,06
Ингибитор коррозии Сонкор-9011М + деэмульгатор СНПХ-4315Д (2)	17	1,00
Ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т + ингибитор коррозии Сонкор-9011М + деэмульгатор СНПХ-4315Д (1)	83	4,88
Ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т + ингибитор коррозии Сонкор-9011М + деэмульгатор СНПХ-4315Д (2)	82	4,82

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

используемые при внутрипромысловом транспорте скважинной продукции нефтяного месторождения ПАВ проявляют солюбилизующую способность и усиливают солюбилизующие свойства используемого деэмульгатора. Обнаруженные свойства ПАВ приводят к образованию тонкодисперсной эмульсии, что усложняет подготовку пластовой воды.

REFERENCES

- Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
- Буканова Е. Ф. Коллоидная химия ПАВ. Часть 1. Мицеллообразование в растворах ПАВ. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2006. – 80 с.
- Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
- Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Пер. с англ./ Под научной редакцией Зайченко Л. П. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 с.
- Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
- Сахабутдинов Р.З., Губайдулин Ф.Р., Исмагилов И.Х., Космачева Т.Ф. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. – 324с.

Journal of International Scientific Publications:
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3

Тронов В.П., Тронов А.В. «Очистка вод различных типов для использования в системе ППД». Казань: «ФЭН». 2001 – 560 с.

Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Альянс, 2004. – 464 с.

Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. Пер. с нем./ Под редакцией Лебедева Н. Н. Издание 2-е. – М.: Химия, 1982. – 752 с.

Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2006. – 444 с.