

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (72)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

*Ж. Е. ДЖАКУПОВА, Ж. К. ЖАТКАНБАЕВА,
К. С. МЕЙРАМКУЛОВА, Р. С. БЕГАЛИЕВА*

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
Нур-Султан, Республика Казахстан

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ НА ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Аннотация. На основе результатов теоретических и экспериментальных исследований рассмотрено влияние минерализации пластовой воды высоковязких нефтей на закономерности и свойства эмульгирования с добавлением полимера. Свойства и состав нефти, пластовой воды, ее соленость и минерализованность играют ключевую роль в увеличении стабильности эмульсий и механизма устойчивости полимера. Исследованы фотометрическим методом состав пластовых вод месторождений Кокжиде, Кумсай, Мортук на содержание тяжелых металлов. Проведен вискозиметрический анализ модельных растворов установлено влияние хлоридов минеральных солей на вязкостные свойства в системе с сополимером на основе акриламида.

Ключевые слова: высоковязкая нефть, амфифильный полимер, пластовая вода, минерализация, эмульсия, вязкость.

Благодаря большой универсальности полимеров с точки зрения их молекулярной массы, полидисперсности и вариантной реакционной способности, а также синтетического разнообразия, амфифильные полимеры предоставляют большие возможности в плане гибкости, разнообразия и функциональности их производных. Амфифильный полимер может значительно улучшить стабильность получаемой жидкости, именно поэтому он имеет высокий спрос в нефтепромышленности. Крайне необходимо изучить стабильность амфифильного полимера, затопляющего жидкую нефтяную эмульсию, так как эмульсия сырой нефти вида масло-вода имеет тенденцию быть более стабильной при увеличении концентрации амфифильного полимера, снижении температуры выдерживания и присутствия растворенных солей.

Образование эмульсии может не только уменьшить вязкость нефти, но и увеличить гидравлическое сопротивление жидкости в пористой среде, что расширяет рабочий объем затопляющей жидкости и, таким образом, способствует повышению нефтеотдачи [1].

Однако, эмульсии нефти обычно нестабильны и поэтому имеют тенденцию к разделению [2]. В них создается огромная фазовая поверхность раздела, а общая межфазная энергия системы чрезвычайно высока, что является причиной слияния эмульгированных капель. Коалесценция капель уменьшает площадь поверхности раздела эмульсии, при этом уменьшается энергия границы раздела и ускоряется нестабильность эмульсии [3, 4].

Амфифильные полимеры представляют собой водорастворимые полимеры, которые содержат небольшое количество гидрофобных групп, прикрепленных непосредственно к основной цепи полимера. Отсюда следует, что в водных растворах гидрофобные группы этих полимеров могут ассоциироваться, чтобы минимизировать воздействие на них растворителя, подобно образованию мицелл под действием поверхностно-активного вещества выше его критической концентрации мицелл. Эта связь приводит к увеличению гидродинамического размера полимера, что увеличивает вязкость раствора. Система масло-вода затопляемая амфифильным полимером, намного более стабильна, особенно когда концентрация полимера выше критической концентрации агрегации. Агрегация, образованная гидрофобными группами используемого амфифильного полимера, выгодна для стабилизации эмульсии в системе вида масло-вода [5, 6].

Обычно, критическое содержание механических примесей, при которых возникают проблемы обработки нефтяных эмульсии, не превышает 2–3%, а содержание высокоминерализованной пластовой воды в деэмульгированном состоянии в нефти может достигать 50–55 %, что соответствует остаточному содержанию солей более 50 000 мг/л.

В этой связи интенсивная обработка такой эмульсионной системы амфифильным полимером приведет к формированию вязкоупругой, физически сшитой сети асфальтеновых агрегатов на границе раздела нефть-вода. Следовательно, эмульсионная система достигнет стабильности [7, 8]

Целью данной работы явилось определение влияния солей и содержания тяжелых металлов на стабильность эмульсии в присутствии полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для синтеза использовали акриламид (амид акриловой кислоты), $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ – кристаллический порошок с молекулярной массой 71.08 г/моль, плотностью 1,122 г/см³ (20 °C), производства «Biochem» (Франция); полиакриламид (ПАА) и сополимер на основе акриламида и диаллилдиметиламмоний хлорида (АА-ДАДМАХ), который является амфифильным синтетическим катионным полиэлектролитом бетаиновой природы (рисунок 1).

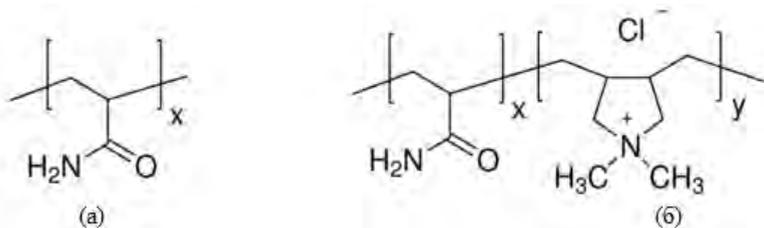


Рисунок 1 – Полиакриламид (а), АА-ДАДМАХ (б)

Модельные растворы минерализованной пластовой воды высоковязких нефтей месторождений Кумсай ($d = 0,8835 \text{ г/м}^3$), Кокжиде ($d = 0,9255 \text{ г/м}^3$), Мортук ($d = 0,9255 \text{ г/м}^3$) с содержанием KCl , CaCl_2 , FeCl_3 разной минерализации.

Анализ проб пластовой воды проводился фотометрическим методом на приборе NachDR 3900, спектрофотометре марки ПЭ-5400 УФ на содержание тяжелых металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вязкостные свойства водных растворов сополимера АА-ДАДМАХ и в системах нефть-вода были определены вискозиметрическим методом при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$, как доступный метод определения молекулярной массы полимеров в широком диапазоне величин молекулярных масс. Это косвенный метод и требует определения констант в уравнении, отражающей зависимость молекулярных масс от вязкости.

Относительная вязкость определяется по отношению времени прохождения капиллярной вискозиметрической трубки раствором (τ) ко времени прохождения растворителя (τ_0):

$$\eta_{\text{отн}} = \tau / \tau_0 \quad (1)$$

Удельная вязкость определялась по формуле:

$$\eta_{\text{уд}} = (\tau - \tau_0) / \tau_0 = \eta_{\text{отн}} - 1 \quad (2)$$

Приведенная вязкость определялась по отношению удельной вязкости к концентрации полимера (C):

$$\eta_{\text{прив}} = \eta_{\text{уд}} / C = (\eta_{\text{отн}} - 1) / C \quad (3)$$

Для измерения вязкостных характеристик АА-ДАДМАХ в присутствии минеральных солей приготовлены растворы сополимера в интервале концентраций 0,04, 0,06, 0,08, 0,1 %.

Исследование закономерностей концентрационных переходов в присутствии растворов низкомолекулярных солей проводились для установления механизмов сгущения макромолекул при растворении в солевых растворах с концентрацией 0,02–0,1 г/мл. Также это непосредственно связано с практическим значением хлоридов в минерализации пластовых вод.

В таблицу 1 сведены результаты исследований в системе АА-ДАДМАХ – KCl при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. С увеличением концентрации сополимера наблюдается незначительное уменьшение удельной вязкости, резкое уменьшение приведенной вязкости в интервале 0,02–0,04%, умеренное уменьшение приведенной вязкости в интервале 0,04–0,08% сополимера. Предполагается, что гидрофобные группы данного полимера могут образовывать гидрофобный микрообъем вследствие межмолекулярной ассоциации при концентрации полимера выше его критической концентрации агрегации и стабилизировать эмульгирование.

Таблица 1 – Значения вязкости растворов в модельной системе АА-ДАДМАХ – КСІ

АА-ДАДМАХ, г/мл	КСІ, г/мл	τ , с	Вязкость		
			$\eta_{отн} = \tau/\tau_0$	$\eta_{уд} = \tau - \tau_0/\tau_0$	$\eta_{прив} = \eta/C$
0,02	0,02	14,29	1,2	0,21	10,55
	0,04	13,69	1,16	0,16	4,00
	0,06	13,63	1,15	0,15	2,5
	0,08	13,27	1,12	0,12	1,5
	0,1	13,18	1,11	0,11	1,1
0,04	0,02	15,89	1,34	0,34	17
	0,04	15,4	1,3	0,3	7,5
	0,06	14,96	1,26	0,26	4,33
	0,08	14,52	1,23	0,23	2,875
	0,1	14,12	1,19	0,19	1,9
0,06	0,02	18,09	1,53	0,53	26,5
	0,04	16,83	1,42	0,42	7,00
	0,06	16,24	1,37	0,37	6,16
	0,08	15,87	1,34	0,34	4,25
	0,1	15,66	1,32	0,32	3,2
0,08	0,02	20,53	1,73	0,73	36,5
	0,04	18,09	1,53	0,53	13,25
	0,06	17,56	1,49	0,48	8
	0,08	17,4	1,47	0,47	5,875
	0,1	16,6	1,4	1,4	14

Для определения влияния заряда катиона были проведены измерения в растворах хлорида калия, кальция, железа (III), которые являются типичными составляющими пластовой воды. В интервале концентрации солей 0,02–0,1 г/мл растворяли равный объем АА-ДАДМАХ с концентрацией 0,06 г/мл, как наиболее оптимальный для всех систем. Показатели относительной, удельной и приведенной вязкостей растворов амфифильного сополимера АА-ДАДМАХ в присутствии хлористых солей натрия, кальция, железа (III) при температуре 25 °С приведены на рисунке 1.

Исследования показали, что с увеличением размера катиона наблюдается значительное уменьшение величины вязкости: при концентрации солей 0,2 г/мл от 26, 5 до 1,94. Для бивалентной и трехвалентной соли вязкость в системе с сополимером в зависимости от концентрации соли снижается равномерно.

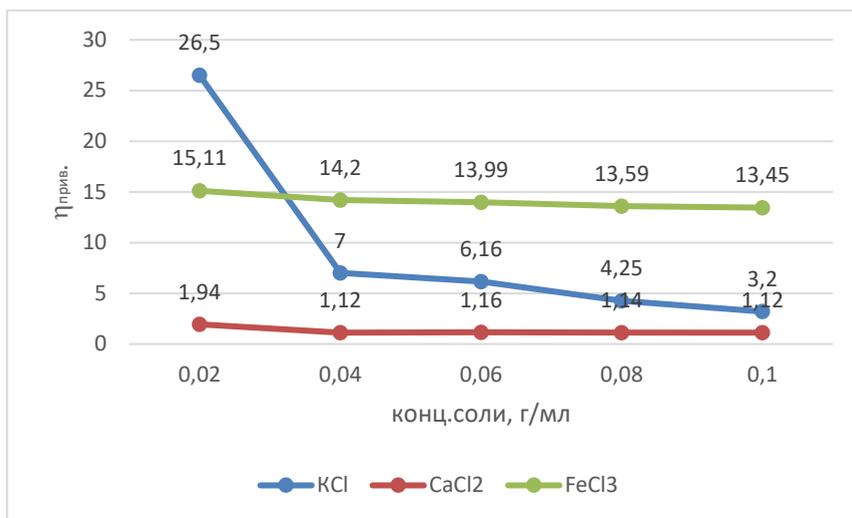


Рисунок 1 – График зависимости приведенной вязкости раствора АА-ДАДМАХ от концентрации солей KCl, CaCl₂, FeCl₃.

Очевидно, что разветвленная гидрофобная структура сополимера и катион с большим радиусом проявляют более высокую гидрофобность и прочность гидрофобной ассоциации, таким образом, воздействуя на стабильность эмульсии.

Полученные закономерности послужили основой для изучения влияния многовалентных катионов содержащихся в пластовой воде, на эмульгирующую способность. Установлено фотометрическим методом содержание присутствующих тяжелых металлов в виде ионов хрома, железа, никеля в пластовой воде месторождений Кокжиде, Кумсай, Мортук. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание тяжелых металлов в пластовой воде месторождений Кокжиде, Кумсай, Мортук,

Месторождение	C _{Cr} , мг/л	C _{Fe} , мг/л	C _{Ni} , мг/л
Кокжиде	0,3	1,54	4,8
Кумсай	0,5	0,10	3,4
Мортук	0,08	0,41	6,5

Выводы. Проведенные исследования позволили установить некоторое преимущество в стабилизирующем эффекте катионов с большим зарядом, благодаря более высоким размерам молекул и, что в условиях одинаковой вязкости, значительную роль в стабильности эмульсии играет высокая поверхностная активность амфифильного сополимера АА-ДАДМАХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК (рамках проекта ИРН АР05135456).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Yoon K.Y., Han A.S., Sang K.C., Jin W.K., Sung W.K., Kim H.T. Core flooding of complex nanoscale colloidal dispersions for enhanced oil recovery by in situ formation of stable oil-in-water pickering emulsions // *Energy Fuels*. – 2016. – 30 p.
- [2] Bernat X., Piacentini E., Bazzarelli F., Bengoa C., Fabregat A., Drioli E., Font J., Giorno L. Ferrous ion effects on the stability and properties of oil-in-Water emulsions formulated by membrane emulsification // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – Vol. 49. – P. 3818-3829.
- [3] Tu F., Park B.J., Lee D. Thermodynamically stable emulsions using Janus dumbbells as colloid surfactants // *Langmuir*. – 2013. – Vol. 29. P. 12679-12687.
- [4] Danov K.D., Denkov N.D., Petsev D.N., Ivanov I.B., Borwankar R. Coalescence dynamics of deformable Brownian emulsion droplets // *Langmuir*. 1993. N 9. P. 1731-1740.
- [5] Zhang Z.Q., Xu G.Y., Wang F., Dong S.L., Li Y.M. Demulsification by amphiphilic-dendrimer copolymers // *J. Colloid Interface Sci.* 282: 1-4.
- [6] Xia L.X., Lu S.W., Cao G.Y. Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 271. – P. 504-506.
- [7] Strausz O.P., Safarik I., Lown E.M., Morales-Izquierdo A. A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture // *Energy Fuels*. – 2008. – N 22. – P. 1156-1166.
- [8] Ващенко А.В. Влияние ПАВ на стабилизацию водонефтяной эмульсии // *Научное и экологическое обеспечение современных технологий: матер. XI респ. конф. Молодых ученых.* – Уфа: УГУЭС, 2014. – С. 106.

REFERENCES

- [1] Yoon K.Y., Han A.S., Sang K.C., Jin W.K., Sung W.K., Kim H.T. Core flooding of complex nanoscale colloidal dispersions for enhanced oil recovery by in situ formation of stable oil-in-water pickering emulsions // *Energy Fuels*. 2016. 30 p.
- [2] Bernat X., Piacentini E., Bazzarelli F., Bengoa C., Fabregat A., Drioli E., Font J., Giorno L. Ferrous ion effects on the stability and properties of oil-in-Water emulsions formulated by membrane emulsification // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – Vol. 49. – P. 3818-3829.
- [3] Tu F., Park B.J., Lee D. Thermodynamically stable emulsions using Janus dumbbells as colloid surfactants // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. P. 12679-12687.
- [4] Danov K.D., Denkov N.D., Petsev D.N., Ivanov I.B., Borwankar R. Coalescence dynamics of deformable Brownian emulsion droplets // *Langmuir*. – 1993. – N 9. – P. 1731-1740.
- [5] Zhang Z.Q., Xu G.Y., Wang F., Dong S.L., Li Y.M. Demulsification by amphiphilic-dendrimer copolymers. *J. Colloid Interface Sci.* 282: 1-4.
- [6] Xia L.X., Lu S.W., Cao G.Y. Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 271. P. 504-506.
- [7] Strausz O.P., Safarik I., Lown E.M., Morales-Izquierdo A. A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture // *Energy Fuels*. 2008. N 22. P. 1156-1166.
- [8] Vashchenko A.V. Influence of surfactants on stabilization of water-oil emulsion // *Scientific and environmental support of modern technologies: mater. XI Rep. conf. of young scientists.* Ufa: UGUES, 2014. P. 106.

Резюме

Ж. Е. Джакупова, Ж. К. Жатканбаева, К. С. Мейрамкулова, Р. С. Бегалиева

АМФИФИЛЬДІ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ҚАТЫСУЫМЕН
ЖОҒАРЫ ТҰТҚЫРЛЫ МҰНАЙЛАРДЫҢ ҚАБАТТЫҚ
СУЫ МИНЕРАЛДЫ ТҰЗДАРЫНЫҢ ЭМУЛЬСИЯЛАНУҒА ӘСЕРІ

Теориялық және тәжірибелік зерттеулердің нәтижелері бойынша жоғары тұтқырлы мұнайқабаттық суының минералдануы эмульсиялануға полимерді қосу арқылы заңдылықтарымен қасиеттеріне әсері қарастырылды. Мұнайдың және қабаттық судың қасиеттерімен құрамы, оның тұздылығымен минералдануы эмульсиялардың тұрақтылығын және полимердің тұрақтылық механизміне ерекше маңызды әсер білдіреді. Көкжиде, Құмсай, Мортук кенорындарының қабаттық суларының құрамындағы ауырметалдардың мөлшері фотометриялық әдіспен зерттелді. Модельді ерітінділерде вискозиметриялық талдау жүргізілді және акриламид негізінде алынған сополимердің минералды тұздардың хлоридтері бар жүйедегі тұтқырлық қасиеттері анықталды.

Түйін сөздер: жоғарытұтқырлы мұнай, амфифильді полимер, қабаттықсу, минерализация, эмульсия, тұтқырлық.

Summary

Zh. E. Jakupova, Zh. K. Zhatkanbayeva, K. S. Meiramkulova, R. S. Begalieva

INFLUENCE OF MINERAL SALTS OF RESERVOIR WATER
HIGH VISCOSITY OILS BY EMULSIFICATION
IN THE PRESENCE OF AMPHIPHILIC POLYMERS

In this paper, based on the results of theoretical and experimental studies, the influence of formation water mineralization of high-viscosity oils on the regularities and properties of emulsification with the addition of polymer is considered. The properties and composition of oil, reservoir water, its salinity and mineralization play a key role in increasing the stability of emulsions and the mechanism of polymer stability. The composition of reservoir waters of the Kokjide, Kumsay and Mortuk deposits for the content of heavy metals have studied by photometric method. Viscosymetric analysis of model solutions have performed and the influence of mineral salt chlorides on the viscosity properties in a system with an acrylamide-based copolymer was established.

Keywords: high-viscosity oil, amphiphilic polymer, reservoir water, mineralization, emulsion, viscosity.