

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ И МИКРОЭМУЛЬСИИ НА ОСНОВЕ ФЛОТОГУДРОНА

А.А. Байда, С.Г. Агаев

(Тюменский государственный нефтегазовый университет)

Флотогудрон, мицеллярный раствор, микроэмульсия, поверхностно-активное вещество, извлечение нефти
Flotogoudron, micellar solutions, microemulsions, surface active agent, oil recovery

Micellar solutions and microemulsions based on flotogoudron. Bayda A.A., Agaev S.G.

There have been developed micellar solutions and microemulsions based on flotogoudron soaps and polyethylene polyamines solved in kerosene, stabilized by isobutyl alcohols. Some physical and chemical properties of microemulsions have been studied. Phase transitions were determined using the frequency dielectric spectroscopy method. Microemulsions are recommend for oil recovery tests. Fig. 4, table 3, ref. 4.

Нефтевытеснение с использованием мицеллярных растворов (МР) и микроэмульсий (МЭ) основано на отмывке пленочной и капиллярно-удерживаемой нефти из-за снижения межфазного натяжения на границе раздела фаз.

Мицеллярные растворы представляют термодинамически стабильные прозрачные дисперсные системы поверхностно-активного вещества в углеводородной фазе или воде, в которых молекулы детергента или ионы организованы в ориентированные агрегаты (мицеллы). Образование МЭ типа «вода в масле» или «масло в воде» происходит при смешении двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью (в простейшем случае воды и углеводорода) в присутствии мицеллообразующего поверхностно-активного вещества (ПАВ). Микроэмульсии от классических эмульсий отличаются размером диспергированных частиц (1 – 100 нм для микроэмульсий и 100 нм – 100 мкм для эмульсий), прозрачностью и стабильностью [1, 2].

В работе приводятся данные по подбору составов МР и МЭ с внешней углеводородной фазой на основе флотогудрона. Разрабатываемые мицеллярные растворы включают в состав концентрат флотогудрона (ФГ), полиэтиленполиамины (ПЭПА) и изобутилового спирта (ИБС) в керосине (ГОСТ 10227-86). Флотогудрон – это кубовый остаток дистилляции технической олеиновой кислоты (ТУ 18 РСФСР 744-77). Полиэтиленполиамины (ТУ 2413-357-00203447-99) – продукт конденсации дихлорэтана и аммиака с общей формулой $NH_2(C_2H_4NH)_nH$, где в среднем $n \approx 3$.

Подбор составов МР и МЭ проводился с использованием метода планирования эксперимента, предложенный Боксом. Составляли матрицу полного факторного эксперимента с набором комбинаций варьируемых факторов. Оптимизация проводилась по максимальному количеству дистиллированной воды, входящей в состав МЭ (Y), при котором МЭ сохраняет прозрачность. Варьируемыми факторами являлись: X_1 – содержание концентрата в керосине (% мас.); X_2 – массовое соотношение ФГ: ПЭПА в концентрате МР; X_3 – массовое соотношение ИБС:ПЭПА в концентрате МР. Концентрат МР представлял смесь ФГ, ПЭПА и ИБС. При этом смешение ФГ и ПЭПА приводит к образованию солей аминных мыл жирных кислот общей формулы $RCOO^- \cdot N^+H_3R'$, где R – углеводородный радикал жирных кислот, а $R' = (C_2H_4NH)_nH$. Аминные мыла жирных кислот можно отнести к анионоактивным поверхностно-активным веществам (ПАВ).

Оптимизацию составов мицеллярных растворов проводили в три этапа. С учетом предварительных исследований при составлении матрицы выбраны базовый, верхний и нижний уровни варьирования и интервал варьирования. На первом этапе базовый уровень и интервал варьирования по факторам составлял соответственно, %мас.: по $X_1 = 40$ и 10; по $X_2 = 2,5$ и 1,5; по $X_3 = 2,0$ и 0,5 (табл. 1). Полученное уравнение регрессии имеет вид $Y = -55,83 + 0,63 \cdot X_1 + 10,83 \cdot X_2 + 17,50 \cdot X_3$. Из изученных девяти растворов на первом этапе два сохраняли прозрачность до содержания в них воды 60-70% мас.

На втором этапе планирования эксперимента для получения МР, способных поглощать воду в больших количествах, изменен базовый уровень по X_1 и интервал варьирования по X_1 , X_2 и X_3 (см. табл. 1). Содержание концентрата МР в керосине увеличили с 40 до 45% мас. Массовое соотношение ФГ:ПЭПА=2,5:1,0 и массовое соотношение ИБС:ПЭПА=2:1 оставили прежним. Интервал варьирования для X_1 , X_2 , X_3 и уравнение регрессии на втором этапе планирования приводятся (см. табл. 1).

Таблица 1

Планирование эксперимента и регрессионный анализ

Этапы планирования	Уровень варьирования	Варьируемые факторы			Уравнение регрессии
		X_1	X_2	X_3	
1	Нулевая точка	40	2,5	2	$Y = -55,83 + 0,63 \cdot X_1 - 10,83 \cdot X_2 - 17,5 \cdot X_3$
	Интервал варьирования	10	1,5	0,5	
2	Нулевая точка	45	2,5	2	$Y = 23,75 + 1,75 \cdot X_1 - 2,5 \cdot X_2 - 15 \cdot X_3$
	Интервал варьирования	5	0,5	0,25	

X_1 -содержание концентрата в керосине, %мас.; X_2 -массовое соотношение ФГ:ПЭПА; X_3 -массовое соотношение ИБС:ПЭПА; Y - содержание воды в МЭ, % мас.

Максимальное количество поглощаемой воды с сохранением прозрачности МЭ достигает 90%мас. Наилучшие результаты получены при содержании концентрата МР в керосине 50% мас. и массовом соотношении ФГ:ПЭПА=3,0. На третьей стадии эксперимента с учетом данных (см. табл. 1) использовали однофакторный эксперимент. Изменяли массовое отношение ИБС к ПЭПА от 2,0 до 3,5 с интервалом 0,25 (табл. 2). Наилучший результат получен для раствора с массовым отношением ИБС к ПЭПА 2,75 и 3,0 с сохранением прозрачности до 90% мас.

Таблица 2

**Однофакторный эксперимент для системы
МР=ПЭПА+ФГ+ИБС+керосин**

Содержание концентрата в керосине, % мас.	50						
Массовое отношение ФГ к ПЭПА	3,00						
Массовое отношение ИБС к ПЭПА	2,00	2,25	2,50	2,75	3,00	3,25	3,50
Максимальное содержание воды МР, при котором сохраняется прозрачность, % мас.	80	80	80	90	90	70	60

Количественное содержание и соотношение компонентов в мицеллярных растворах определяют их свойства: фазовое состояние (однофазные или двухфазные растворы), вязкость, плотность, прозрачность и др. Изменение свойств растворов при изменении концентрации компонентов удобно рассматривать на псевдотройных диаграммах для четырехкомпонентной системы – диаграммах фазового равновесия. При построении таких диаграмм два каких-либо компонента условно объединяют в один.

На рис. 1 приведена псевдотройная диаграмма состояния мицеллярного раствора, полученного на третьем этапе эксперимента, где по углам откладывались: угол А – раствор анионоактивного ПАВ в керосине; угол В – изобутиловый спирт; угол С – вода. Содержание ПАВ в керосине 50% мас., массовое соотношение ФГ:ПЭПА=3,0:1,0, содержание спирта в растворе (% мас.) варьировали от 0 до 30 с интервалом 5% мас. и от 30 до 90 с интервалом 10% мас.

На диаграмме выделены две области – однофазных растворов и двухфазных (заштрихованная часть). Однофазную область представляют некоторые комбинации компонентов, которые существуют как устойчивые мицеллярные растворы. Двухфазная область диаграммы соответствует двухфазной эмульсии, которая может распадаться на фазы в течение суток и менее.

Результаты проведенных исследований позволяют выбрать мицеллярный раствор оптимального состава, который представляет 50%-ный раствор концентрата в керосине при массовом соотношении ФГ:ПЭПА=3,0:1,0 и ИБС:ПЭПА=2,8:1,0 (соответствует точке D см. рис. 1). Концентрат представляет смесь ФГ, ПЭПА и ИБС.

Нефтевытесняющие свойства МР и МЭ определяются не только прозрачностью систем, их водо- и нефтепоглощающей способностью, но и физико-химическими свойствами. В этой связи представляло интерес изучить некоторые физико-химические свойства оптимального состава МР при различном содержании в нем воды. Предположительно физико-химические свойства МР и МЭ позволят определить «длину» углеводородной фазы МЭ, относительную способность МЭ перемещаться в пластах различной проницаемости, их стабильность и т.д. Под «длиной» углеводородной фазы МЭ понималось максимальное содержание воды в МЭ (% мас.), при котором внешняя фаза остается углеводородной (микроэмульсия типа «вода в масле»). При некотором содержании воды в МР происходит обращение фаз - переход микроэмульсии типа «вода в масле» (в/м) в микроэмульсию «масло в воде» (м/в).

«Длина» углеводородной фазы МЭ оценивалась комплексным методом – по растворимости в воде и керосине, по перегибам на зависимостях температуры застывания (по ГОСТ 20287-91), вязкости (ГОСТ 33-82), межфазного натяжения и диэлектрической проницаемости от содержания воды в МЭ.

Сопоставление таких физико-химических свойств МЭ как их растворимость в керосине и воде, температура застывания и вязкость в зависимости от содержания воды (см. табл. 3) указывает на некоторую корреляцию. По совокупности физико-химических свойств микроэмульсий можно выделить три области по содержанию воды – до 50%, от 50 до 70-80% и более 80% мас. До 50% мас. содержания воды в МЭ сохраняется внешняя углеводородная фаза.

Считается, что для эффективного нефтewытеснения внешняя углеводородная фаза должна сохраняться до содержания воды 80 – 90%. Внешняя водная фаза разработанных микроэмульсий в чистом виде начинается с содержания в них воды 80% мас. При содержании воды в МЭ от 50 до 70-80% мас. происходит перестройка мицелл (обращение фаз). МЭ одновременно эмульгируются в керосине и воде. В этом случае микроэмульсии находятся в переходной области. С учетом «чистой» углеводородной фазы и переходной области разработанные микроэмульсии могут оказаться достаточно эффективными для нефтewытеснения.

Температура застывания МЭ в зависимости от содержания воды определялась для оценки не только фазового состояния систем, но и их стабильности при транспортировке и хранении в условиях низких температур.

Установлено (данные см. табл. 3 не приводятся), что МЭ, содержащие 60-70% мас. воды, при понижении температуры ниже 0°C теряют стабильность.

Относительная способность МЭ перемещаться в пластах различной проницаемости оценивалась по вязкости МЭ при 50°C. Вязкость МЭ не превышает 15,5 мм²/с, что сравнимо с вязкостью пластовых жидкостей, а следовательно, должно обеспечивать их свободное перемещение в пластовых условиях.

Данные по показателю преломления МЭ в зависимости от содержания в них воды показывают, что при минимальном ее содержании показатель преломления микроэмульсий приближается к n_D^{25} керосина ($n_D^{25} = 1,436$). По мере увеличения содержания воды в МЭ показатель преломления изменяется почти прямолинейно от показателя преломления керосина к показателю преломления воды $n_D^{25} = 1,333$. Поэтому данные по показателю преломления МЭ не позволяют оценить обращение фаз, то есть переход МЭ типа в/м в МЭ м/в.

Аналогичная закономерность отмечается и для зависимости плотности МЭ от содержания в них воды. Эта зависимость также не позволяет оценить область перехода МЭ типа в/м в МЭ м/в.

Известно, что межфазное натяжение между углеводородной и водной фазами в мицеллярных системах очень мало – 0,001 мН/м. Разделение фаз происходит при межфазном натяжении равным или большем 0,1 мН/м [2]. С учетом того, что изучаемые нами МЭ стабильны и не подвержены разделению, можно предположить, что в большинстве случаев они (МЭ) имеют значения межфазного натяжения не более 0,1 мН/м.

Межфазное натяжение микроэмульсий на границе с водой и керосином определяли сталагмометрическим методом. Межфазные натяжения для МЭ определены только в двух случаях: на границе с водой при содержании воды 60%, когда они не стабильны, и на границе с керосином для МЭ с содержанием воды более 70% мас. (см. табл. 3). По нашему мнению, во втором случае межфазное натяжение на границе с керосином в пределах 3,6-4,8 мН/м не является следствием нестабильности МЭ, а свидетельствует только о типе МЭ – м/в. Эти же МЭ на границе с водой имеют низкое межфазное натяжение.

Полученные значения межфазного натяжения и вязкости в зависимости от содержания воды позволяют оценить перспективы возможного применения разработанных микроэмульсий для повышения нефтеотдачи пластов. Действительно, разработанные МЭ в широком диапазоне содержания в них воды характеризуются благоприятным для нефтewытеснения изменением вязкости и низким межфазным натяжением.

Современные теории диэлектрической поляризации позволяют связывать значения диэлектрической проницаемости и частоты электрического поля со структурными изменениями в исследуемых системах.

В работах [3, 4] показано, что частотно-диэлектрическая спектроскопия (ЧДС) парафиновых углеводородов и нефтяных масел позволяет идентифицировать в них фазовые переходы.

В этой связи представляло интерес изучить фазовые переходы в микроэмульсиях (МЭ) с использованием метода ЧДС. Фазовые переходы в микроэмульсиях представляют переходы эмульсий прямого (масло в воде) в эмульсии обратного (вода в масле) типа и наоборот.

Метод ЧДС заключался в измерении электрической емкости C_p в зависимости от частоты электрического поля. Основным рабочим элементом при использовании метода ЧДС служила ячейка, состоящая из системы коаксиальных электродов. Емкость пустой ячейки составляла $107,0 \pm 0,5$ пкФ. Внутренний диаметр внешнего электрода составляет 36 мм, внешний диаметр внутреннего электрода 34 мм. Высота внутреннего измерительного электрода составляла 58 мм. Рабочий зазор между электродами 1 мм. Электроды выполнены из нержавеющей стали, изоляция электродов обеспечивается фторопластом. Нижнее изолирующее кольцо ячейки имеет 3 выступа, диаметр которых совпадает с внутренним диаметром внешнего цилиндра. Исследуемая микроэмульсия весом 12г помещалась в межэлектродное пространство ячейки. Электрическую емкость C_p измеряли на фиксированных частотах 100, 500 Гц, 1, 5, 10, 50, 100, 500 кГц и 1 МГц с помощью моста переменного тока – измерителя иммитанса Е7-20. Полученные данные электрической емкости C_p использовались для расчета диэлектрической проницаемости ε микроэмульсий. Диэлектрическая проницаемость микроэмульсий рассчитывалась по формуле

$$\varepsilon_X = (\varepsilon_{CT} - 1) \cdot \frac{C_X - C_{II}}{C_I - C_{II}} + 1,$$

где ε_{CT} – диэлектрическая проницаемость стандартной жидкости (гептана); C_X – емкость ячейки с исследуемой системой, пкФ; C_{II} – емкость пустой ячейки, пкФ; C_I – емкость ячейки, заполненной гептаном, пкФ.

Зависимости диэлектрической проницаемости МЭ от содержания воды на различных частотах электрического поля условно можно разбить на три диапазона частот. Первый диапазон частот 100, 500 Гц, 1, 5 кГц (рис. 2). Второй диапазон включает частоты 10, 50, 100 кГц (рис. 3). Третий диапазон частот 500 кГц и 1 МГц (рис. 4).

Зависимости $\varepsilon = f(\text{содержания воды})$ (см. рис. 2, 3, 4) показывают, что на более низких частотах электрического поля (первый частотный диапазон) МЭ при содержании в них воды от 0 до 90 % мас. характеризуются аномально высокой диэлектрической проницаемостью.

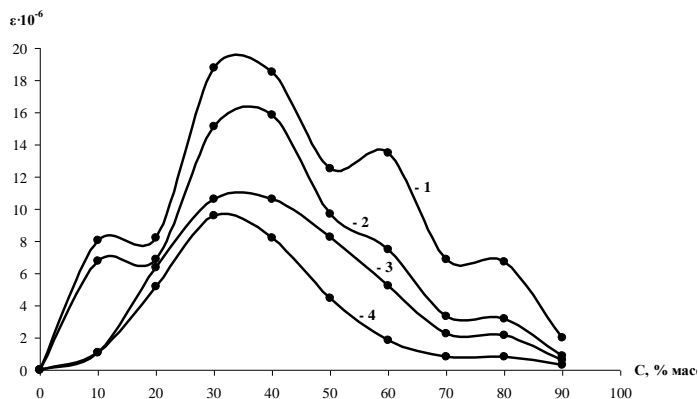


Рис. 2.
Зависимость
диэлектрической проницаемости ε
микромульсий
от содержания воды C
на частотах:
1 – 100 Гц;
2 – 500 Гц;
3 – 1 кГц;
4 – 5 кГц

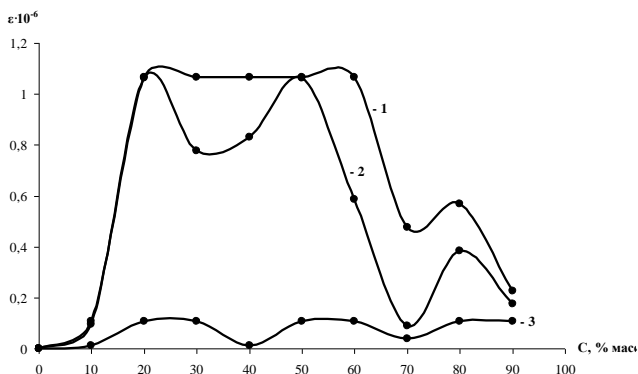


Рис. 3.
Зависимость
диэлектрической
проницаемости ε
микромульсий
от содержания воды C
на частотах:
1 – 10 кГц;
2 – 50 кГц;
3 – 100 кГц

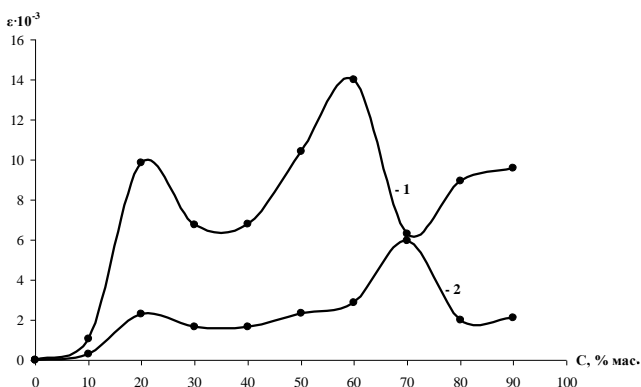


Рис. 4.
Зависимость
диэлектрической
проницаемости ε
микромульсий
от содержания воды C
на частотах:
1 – 500 кГц;
2 – 1 МГц

Это связано с тем, что интегральная диэлектрическая проницаемость любых продуктов является комплексной величиной, включающей собственно истинную диэлектрическую проницаемость и ее мнимую составляющую. Мнимая составляющая определяется различными видами поляризации: электронной, ионной, поляризацией ион-радикалов, молекулярных комплексов, поверхностной поляризацией и т.д. По мере роста частоты электрического поля мнимая составляющая диэлектрической проницаемости уменьшается из-за выхода из резонанса с налагаемым электрическим полем последовательно упомянутых ранее носителей электрических зарядов. В итоге на высоких частотах электрического поля устанавливается истинная, близкая к статической, диэлектрическая проницаемость.

Сравнивая данные (см. рис. 2, 3), можно предположить, что на средних частотах из резонансной поляризации исключается частично или полностью электронная поляризация. В результате мнимая составляющая диэлектрической проницаемости, определяемая ионной поляризацией, заметно снижается. Диэлектрическая проницаемость на средних частотах (см. рис. 2) на порядок ниже, чем на более низких частотах (см. рис. 1). Зависимости (см. рис. 2; 3 и 4) показывают, что на высоких частотах, диэлектрическая проницаемость МЭ на три порядка ниже, чем на низких и средних частотах. На максимально высокой исследуемой частоте в 1 МГц данные по

диэлектрической проницаемости МЭ являются почти истинными. Это обусловлено только поверхностной поляризацией, то есть возможно поляризацией самих мицелл. Поскольку данные по диэлектрической проницаемости на высоких частотах являются почти истинными, то для последующего анализа данных частотно-диэлектрической спектроскопии достаточно воспользоваться только зависимостью $\varepsilon=f$ (содержание воды) на частоте 1 МГц (см. рис. 4).

Зависимость диэлектрической проницаемости от содержания воды (см. рис. 4) с учетом данных (см. табл. 3) можно разбить на три области. Первая область – это МЭ с содержанием в них воды до 50% мас. Эта область идентифицирована нами как область МЭ с внешней углеводородной фазой. Третья область – это МЭ с содержанием в них воды более 70-80%мас. Эта область идентифицирована как область микроэмульсий с внешней водной фазой. Область от 50 до 70%мас. – это переходная область. Для этой области на зависимости $\varepsilon=f$ (содержание воды) (1МГц) отмечается значительный максимум диэлектрической проницаемости. Поскольку на частоте 1 МГц диэлектрические эффекты являются следствием поверхностной поляризации, мы имеем право эту переходную область связать с изменением характера поверхности и структуры мицелл. Очевидно, в этой переходной области сосуществуют мицеллы прямого и обратного типа.

Доказательством истинной диэлектрической проницаемости исследуемых систем является то, что на частоте электрического поля 1 МГц диэлектрическая проницаемость воды составляет 92,96, что приближается к известному значению диэлектрической проницаемости воды – 81.

По результатам исследований можно сделать вывод о том, что метод частотно-диэлектрической спектроскопии (ЧДС) по зависимостям $\varepsilon = f(\nu)$ и $\varepsilon = f(\text{содержания воды})$ на частоте 1МГц позволяет идентифицировать фазовые переходы в микроэмульсиях.

По совокупности всех физико-химических показателей разработанные микроэмульсии могут быть рекомендованы для испытаний на нефтewытеснение.

Список литературы

1. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Успехи химии. – 2000. – Т. 69, №11. – С. 995-1008.
2. Сургучев М.Л., Шевцов В.А., Сурина В.В. Применение мицеллярных растворов для увеличения нефтеотдачи пластов. - М.: Недра, 1977. – 175 с.
3. Агаев С.Г., Шевелева И.Г., Максимова Е.С. Температурно-диэлектрическая спектроскопия нефти Западной Сибири//ЖПХ. – 1993. – Т.66, № 11. – С. 2589-2593.
4. Агаев С.Г., Дерюгина О.П. Температурно-диэлектрическая спектроскопия парафиновых углеводородов//Известия вузов. Нефть и газ. – 1991. – № 6. – С. 45 – 49.

Сведения об авторах

Агаев С.Г., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология нефтехимического синтеза», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452)25-69-25

Байда А.А., аспирант, кафедра «Технология нефтехимического синтеза», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: (3452)25-69-25

Agayev S G, doctor of Technical Sciences, professor, Head of Department «Technology of Petrochemical Synthesis», Tyumen State Oil and Gas University, phone: (3452) 25-69-25

Bayda A.A., postgraduate student, Department «Technology of Petrochemical Synthesis», Tyumen State Oil and Gas University, phone: (3452) 25-69-25