

## СОСТАВЫ ДЛЯ НЕФТЕВЫТЕСНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИИ

Кудашева Ф.Х., Бадикова А.Д., Мусина А.М., Муталлов И.Ю.

ГОУ ВПО Башкирский государственный университет  
alsumusina1090@rambler.ru

*Апробирована возможность использования отходов нефтехимических и химических производств, в частности органического остатка процесса получения сульфата аммония из отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов в составе для повышения нефтевытеснения. В состав органического остатка входит значительное количество сульфокислот и сульфоэфиров, которые обеспечивают поверхностно-активные свойства и способствуют уменьшению поверхностного натяжения на границе «нефть-пластовая вода».*

Ключевые слова: *отходы нефтехимических и химических производств, сульфо-кислоты, состав для повышения нефтевытеснения*

В последнее время нефтедобывающая промышленность все больше переходит в зависимость от уже существующих месторождений. Постоянная потребность в нефти приводит к разработке методов, направленных на извлечение максимально возможных количеств сырой нефти из уже разработанных источников. Химические методы, направленные на увеличение объемов добычи нефти, как правило, связаны с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ). По одной из существующих технологий ПАВ посредством эмульгирования способствует высвобождению нефти из пластов различных пород. По другой – ПАВ могут преимущественно смачивать породу, высвобождая, таким образом, имеющуюся там нефть. На практике все эти механизмы имеют право на существование.

В таких процессах применяются составы на основе высокоэффективных анионоактивных и неионогенных ПАВ. Анионоактивные ПАВ содержат в молекуле одну или несколько полярных групп и диссоциируют в водном растворе с образованием длинноцепочечных анионов, определяющих их поверхностную активность. Это группы:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OSO}_2\text{OH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Гидрофобная часть молекулы обычно представлена предельными или непредельными алифатическими цепями или алкилароматическими радикалами. Неионогенные ПАВ не диссоциируют в воде на ионы, их растворимость обусловлена наличием в молекулах гидрофильных эфирных и гидроксильных групп, чаще всего полиэтиленгликолевой цепи.

Неионогенные ПАВ разделяют на группы, различающиеся строением гидрофобной части молекулы, в зависимости от того, какие вещества послужили основой получения полигликолевых эфиров. Неионогенные ПАВ менее чувствительны к солям, обуславливающим жесткость воды, чем анионоактивные и катионоактивные ПАВ. При выборе того или иного вида ПАВ очень важна «цена вопроса», так как в случае использования химических методов нельзя надеяться на увеличения добычи нефти более чем на 5-10 % [1]. Поэтому в основном применяют анионоактивные ПАВ, изредка совместно с неионогенными.

Так, например, известны составы для третичной добычи нефти, содержащие анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ), неионогенное поверхностно-активное вещество (НПАВ) и воду. В качестве АПАВ используются ароматические сульфокислоты или ароматические сульфонаты [2]. В качестве НПАВ чаще всего используют оксиэтилированные алкилфенолы (ОП). Известные составы предполагают достаточно значительный расход реагентов, использование малодоступных и дефицитных реагентов, высокую стоимость.

В этой связи создание составов с использованием неликвидных отходов, которые представляют собой дешевые и доступные реагенты, является актуальной задачей.

Экспериментально апробирована возможность использования отходов нефтехимических и химических производств, в частности органического остатка процесса получения сульфата аммония из отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов олефинами [3] в составе для повышения нефтевытеснения. Состав органического остатка представлен парафинонафтеновыми углеводородами (22-26 % масс.), ароматическими углеводородами (15 - 18 % масс.), сульфокислотами (37 - 43 % масс.), сульфозэфирами (8 - 10 % масс.), асфальто-смолистыми веществами (остальное). Содержание в отходе значительного количества сульфокислот и сульфозэфиров обуславливает поверхностную активность органического остатка.

Предлагаемые составы для нефтевытеснения, содержащие органический остаток в количестве 0,5 - 10,0 % масс., воду 90,0-99,5 % масс., характеризовались такими основными показателями как поверхностное натяжение на границе раздела фаз «нефть-состав» и коэффициент нефтевытеснения.

Поверхностное натяжение исследовалось с использованием пипетки Доннана-Гурвича на границе «нефть-состав» [4]. Коэффициент нефтевытеснения определялся на насыпных моделях пласта (кварцевый песок с размерами частиц 0,20 - 0,30 мм, с коэффициентом неоднородности 1,50) при 18 - 20 °С и перепаде давления, обеспечивающим реальную скорость перемещения водонефтяного контакта [5]. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние содержания органического остатка на нефтевытесняющую способность

№ образца	Содержание органического остатка в составе, % масс.	Поверхностное натяжение на границе «нефть-состав», мН/м	Коэффициент нефтевытеснения, %
1	0,5	15,7	70,5
2	1	11,6	90,5
3	2	9,6	90,8
4	3	8,4	91,9
5	4	7,5	92,1
6	5	6,0	92,5
7	10	4,5	93,0
8	11	4,5	89,0

Самое высокое значение коэффициента нефтевытеснения 93 % и наименьшее значение поверхностного натяжения 4,5 мН/м достигается при содержании органического остатка из отработанной серной кислоты 10 % масс. Использование органического остатка в количестве меньше 2 % приводит к снижению эффективности состава, при этом поверхностное натяжение составляет более 10 мН/м, коэффициент нефтевытеснения – 70,5 %. Использование органического остатка в количестве больше 10 % не целесообразно, поскольку ведет к перерасходу реагента при тех же значениях коэффициента нефтевытеснения.

Использование сульфокислот, в частности, органического остатка, возможно, но лишь в водах, не содержащих солей жесткости, так как взаимодействие АПАВ с ионами кальция и магния приводит к образованию труднорастворимых соединений, теряющих поверхностно-активные свойства. Введение в состав неионогенного компонента позволяет устранить этот недостаток. В качестве неионогенного компонента используются преимущественно маслорастворимые оксиэти-

лированные алкилфенолы (ОП-10), которых вводили в состав наряду с органическим остатком. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 2

Поверхностно-активные свойства составов  
на основе органического остатка и ОП-10

№ образца	Содержание компонентов в составе, % масс.			Поверхностное натяжение на границе «нефть-состав», мН/м	Коэффициент нефтевытеснения, %
	ОП-10	органический остаток	вода		
1	1,0	0	98,9	11,6	90,0
2	0,1	1,0	98,9	6,1	88,0
3	0,1	5,0	94,9	5,1	89,0
4	0,1	10,0	89,9	4,2	93,3
5	0,3	1,0	98,7	4,7	91,8
6	0,3	5,0	94,7	4,4	91,1
7	0,3	10,0	89,7	4,1	93,5
8	0,5	1,0	98,5	4,2	91,6
9	0,5	5,0	94,5	3,8	92,7
10	0,5	10,0	89,5	3,5	95,0
11	0,5	11,0	88,5	3,5	95,0
11	1,0	1,0	98,0	4,7	95,0
12	10,0	0,1	89,9	3,5	95,0
13	10,0	1,0	89,0	3,1	95,0

По данным таблицы видно, что совместное использование органического остатка 10 % масс. и ОП-10 0,5 % масс, обеспечивает высокий коэффициент нефтевытеснения – 95 %, при этом значение поверхностного натяжения снижается до 3,5 мН/м. Использование органического остатка в количестве меньше 5 % приводит к снижению эффективности состава и требуется большее количество ОП-10. Использование же органического остатка в количестве больше 10 % не целесообразно, поскольку ведет к перерасходу реагента при тех же значениях коэффициента нефтевытеснения. Также преимуществом данного состава для нефтевытеснения по сравнению с использованием исключительно органического остатка состоит в значительном повышении эффективности вытеснения нефти, возможности ее использования для извлечения остаточной нефти из обводненных минерализованных водами пластов.

Также наряду с нефтывытесняющими свойствами органического остатка возможно снижение вязкости вытесняемой нефти за счет присутствия в композиции низкомолекулярных ароматических углеводородов, содержание которых дополнительно увеличивается за счет реакции десульфирования ароматических сульфокислот или сульфонатов в процессе добычи.

Для определения реологические параметры пластовой нефти (эффективная вязкость, предельное динамическое напряжение сдвига) пробы одной и той же нефти выдерживались параллельно в контакте с дистиллированной водой и с водными растворами реагента в герметичных колонках 20 суток до достижения равновесной концентрации реагента в растворах [6]. Изучение динамической вязкости проводилось на ротационном вискозиметре «Реотест» с цилиндром S 1 при скоростях сдвига от 3 до 1312 с<sup>-1</sup> при температуре 20 °С. Реологические параметры нефти после контакта приведены в таблице 3.

Таблица 3

Изменение реологических свойств нефти под воздействием органического остатка

Концентрация, % масс.	Напряжение сдвига $\tau$ , Па и Динамическая вязкость $\eta$ , мПа·с					
	0	$\tau$ , Па	35,52	88,80	195,36	358,16
$\eta$ , мПа·с		24,36	36,54	44,66	49,13	12,78
0,5	$\tau$ , Па	35,52	88,80	195,36	358,16	167,70
	$\eta$ , мПа·с	24,36	36,54	44,66	48,72	12,78
1	$\tau$ , Па	34,12	80,4	190,50	345,60	111,80
	$\eta$ , мПа·с	23,40	34,40	42,60	48,70	8,50
5	$\tau$ , Па	29,60	79,92	180,56	331,52	111,80
	$\eta$ , мПа·с	20,30	32,89	41,28	45,47	8,50
10	$\tau$ , Па	26,68	77,30	178,36	228,36	110,40
	$\eta$ , мПа·с	18,30	31,60	40,56	42,30	7,60

Наибольшее относительное изменение предельного динамического напряжения сдвига 0,62 достигается при концентрации реагента 10 %, значение предельного динамического напряжения сдвига для известного состава составляет 0,61 [6] при концентрации 1 % масс. Относительное эффективное изменение вязкости нефти составляет 0,75, известного образца 0,68.

Положительный эффект состава достигается за счет того, что в состав органического остатка входит значительное количество сульфокислот и сульфозэфиров, которые обладают поверхностно-активными свойствами, что обеспечивает

уменьшение поверхностного натяжения на границе «нефть-пластовая вода». Дополнительным преимуществом предлагаемого состава является то, что в состав входят два компонента: вода и органический остаток, являющийся отходом нефтехимического производства, доступным и дешевым реагентом. Несмотря на то, что результат сопоставимый с известными составами достигается при концентрации реагента 10 % масс., его применение, может быть экономически выгодным, так как предлагаемый реагент является отходом производства и его применение будет оправдано и при концентрациях его до 10 % масс.

Таким образом, использование органического остатка производства сульфата аммония из отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов в составах для нефтеотдачи, как индивидуально, так и совместно с ОП-10 позволит уменьшить поверхностное натяжение на границе «нефть-состав» от 28,0 мН/м до 3,5 - 4,50 мН/м, понизить динамическую вязкость нефти на 48 % и увеличить коэффициент нефтеотдачи от 18 % до 93 % - 95 %.

### Литература

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Профессия, 2007. С. 117-118.
2. Патент 2191256 РФ, МПК Е 21 В 43/22. Композиция для третичной добычи нефти. - 2001107458/03. Заявл. 20.10.2002, опубл. 20.03.2001.
3. Патент 2325324 РФ, МПК С01С1/24. Способ получения сульфата аммония. -: 2006125283/15. Заявл.03.07.2006, опубл. 20.01.2008.
4. Рыбак Б.Н. Анализ нефти и нефтепродуктов. М., 1962. С. 300-315.
5. Патент 2043487 РФ, МПК Е21В43/22. Состав для повышения нефтеотдачи пластов. - 5054003/03. Заявл. 10.07.1992, опубл. 10.09.1995.
6. А.с. СССР 1004623, кл. Е 21 В 43/22. Состав ПАВ для закачки в нефтяной пласт. Заявл. 28.09.81. опубл. 15.03.83. БИ №10.