

© М.Т.Абасов, Р.А.Мусаев, А.И.Асадов, Р.Г.Аллахвердиева, 2008

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА АДСОРБЦИЮ И ДЕСОРБЦИЮ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

М.Т.Абасов, Р.А.Мусаев, А.И.Асадов, Р.Г.Аллахвердиева

*Институт геологии НАН Азербайджана
AZ1143, Баку, просп. Г.Джавида, 29А*

В статье рассмотрено влияние электрического поля на динамическую адсорбцию и десорбцию неионогенного и ионогенного поверхностно-активных веществ. В качестве адсорбента использован чистый кварцевый песок. Экспериментально выявлено, что поле постоянного и переменного электрического тока по-разному влияет на величину предельной адсорбции и десорбции ПАВ в зависимости от их типа.

Одной из проблем нефтяной промышленности Азербайджана на протяжении многих лет является повышение извлечения нефти из пластов в условиях высокодисперсной системы с большой поверхностью границ раздела фаз и огромным скоплением капиллярных каналов, в которых движутся образующие мениски взаимно нерастворимые жидкости. Закономерности движения нефти и воды в пласте и их взаимное вытеснение в значительной мере определяются молекулярно-поверхностными явлениями, происходящими на поверхности контакта взаимодействующих фаз.

Адсорбционные явления в продуктивном пласте, начиная с межфазного натяжения на границе двух несмешивающихся жидкостей и кончая адсорбцией на поверхности зерен песка, представляют собой сложную совокупность физических, химических и физико-химических процессов. При этом свойства граничных слоев, проявляющих высокую механическую прочность, изменяются в широких пределах. Для интенсификации добычи нефти в этих условиях наиболее эффективны способы воздействия на призабойную зону скважин, применение вторичных и третичных методов воздействия на пласт.

Внедрение физико-химических методов воздействия на пласт и призабойную зону скважин связано с использованием химических продуктов, адсорбцией их молекул из раствора на поверхности зерен песка, представляющего собой пористую среду, их десорбируемостью в процессе разработки, что существенно влияет на эффективность проводимых мероприятий.

Исходя из изложенного, большой интерес представляет изучение влияния электрического поля на динамику адсорбции и десорбции химических продуктов.

В теоретическом аспекте влияние электрического поля на изменение проводимости среды и дебита добывающих скважин рассмотрено, например, в работах (Ростовский и др., 1989; Попов и др., 1990). Опытно-промышленное применение технологии электровоздействия на месторождениях “Казахойлэмба” показало, что ее эффективность зависит и от выбора объекта (Батырбаев и др., 2000). В работе (Абасов и др., 2006) было экспериментально установлено, что наличие внешнего электрического поля оказывает существенное влияние на значение водородного показателя (рН) и величину межфазного натяжения водных электролитов, что приводит к увеличению фильтрационной способности пористой среды и коэффициента вытеснения нефти водой.

Представляет интерес проведение исследований с поверхностно-активными веществами (ПАВ), отличающимися по ионообразованию. В качестве ПАВ использованы неионогенный алфенол, катионоактивный дмабах и анионоактивная сульфокислота. Их растворы приготавливались в дистиллированной воде.

В процессе воздействия на пласт растворами ПАВ межфазное натяжение (σ) определяет дисперсность нефти в растворе, условия прилипания к твердым частицам капель воды и нефти, а также целый ряд других явлений, оказывающих большое влияние на взаимовытеснение жидкостей.

Исследовано влияние электрического поля на межфазное натяжение растворов ПАВ на границе неполярного керосина. Керосин имел плотность 788 кг/м^3 , межфазное натяжение на границе с дистиллированной водой составляло $47,3 \text{ мН/м}$. Межфазное натяжение определялось сталогмометрическим методом измерения объема капель, выдавливаемых микрометрическим датчиком.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, при фиксированных значениях 50В и 100В течение постоянного тока через растворы алфенола и дмабаха практически не влияет на величину их межфазного натяжения на границе с керосином. Сопоставление кривых зависимостей $\sigma = f(c)$ для растворов анионоактивной сульфокислоты показывает, что при наличии постоянного электрического поля изотерма межфазного натяжения относительно выше в случае электрических полей. При этом увеличение σ происходит более интенсивно при больших напряжениях тока. Причину увеличения σ можно объяснить ухудшением растворимости сульфокислоты в дистиллированной воде.

Выбор концентраций химических продуктов при исследованиях имеет исключительно большое значение и влияет на эффективность и экономичность проводимых мероприятий. Исходя из этого, концентрация ПАВ

для проведения опытов по адсорбции определялась на основе критической концентрации мицеллообразования (Шинода и др., 1966).

Как видно из рис.2, кривая зависимости величины межфазного натяжения от концентрации алфенола при низких ее значениях имеет прямолинейный участок с постоянным наклоном. В соответствии с уравнением Гиббса адсорбция в области концентраций до точки перегиба (ККМ_1 – начало мицеллообразования) соответствует образованию мономолекулярного слоя. Выше ККМ_1 с повышением концентрации ПАВ его относительная активность увеличивается в меньшей степени, чем в случае молекулярного раствора. После достижения точки ККМ_2 (полный переход молекул в мицеллярное состояние) активность раствора ПАВ практически не изменяется с концентрацией. Поэтому при концентрациях, превышающих ККМ_1 , метод измерения поверхностного натяжения для определения величины адсорбции ПАВ не дает точных результатов. В связи с этим для исследования влияния электрического поля на величину адсорбции ПАВ в динамических условиях использованы их водные растворы при концентрациях, не превышающих начальную критическую концентрацию (0,05%) мицеллообразования.

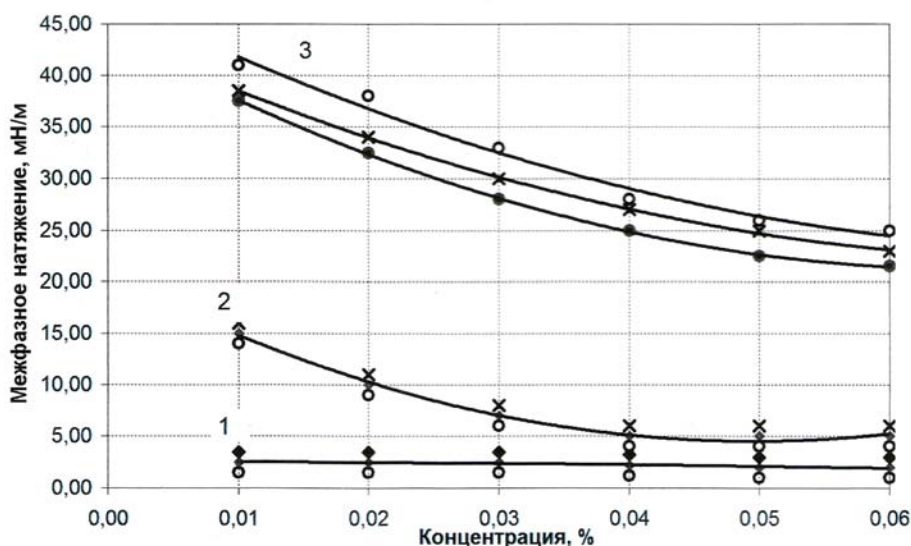


Рис. 1. Влияние постоянного электрического поля на межфазное натяжение растворов дмабаха (1), алфенола (2) и сульфокислоты (3) на границе с керосином.

... - в отсутствие тока;

xxx - напряжение тока 50 В;

ooo - напряжение тока 100 В

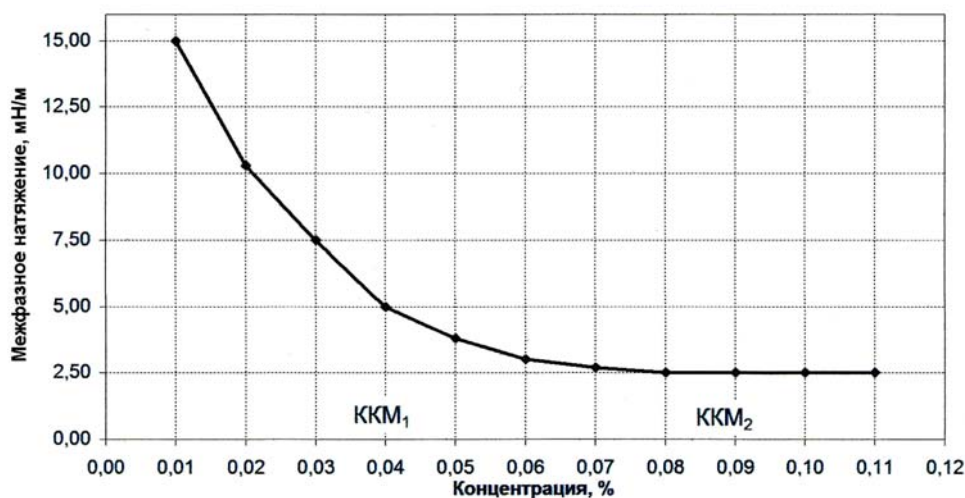


Рис. 2. Влияние концентрации алфенола на ККМ

Нами была разработана и собрана специальная экспериментальная установка, позволяющая в зависимости от характера исследований, создать постоянное или же переменное электрическое поле с учетом перепада давления. Корпус модели изготовлен из органического стекла длиной 0,1 м и диаметром 0,025 м, с объемом пор 20 см³. На ее входе и выходе были установлены круглые электропроводящие электроды из нержавеющей стали. Пористая среда была составлена из кварцевого песка. Песок был промыт пресной водой, подвергнут экстрагированию спирто-бензольной смесью, а затем снова промыт дистиллированной водой. После этого песок доводился до постоянного веса сушкой при температуре 100-105⁰С.

Насколько нам известно, влияние электрического поля на величину адсорбции ПАВ из растворов на твердых адсорбентах не изучено.

Отметим, что адсорбция является экзотермическим процессом; температурный фактор оказывает влияние не только на сам процесс адсорбции ПАВ, но также на растворимость адсорбтива (Мусаев и др., 1970). Если растворимость адсорбтива растет с повышением температуры, то оба фактора действуют в одном направлении, и адсорбция ПАВ уменьшается. Если же его растворимость уменьшается, то один фактор противостоит другому, и адсорбция ПАВ может уменьшаться или увеличиваться в зависимости от того,

какой из факторов преобладает.

Адсорбированные молекулы ПАВ на поверхности твердого тела определяют особенности структуры граничного слоя, молекулярную и релаксационную подвижность нефти и воды в пласте (Мархасин, 1977).

В наших экспериментах изменение концентрации растворов ПАВ до и после адсорбции определялось по поверхностному натяжению. Метод определения концентрации исследованных ПАВ до и после адсорбции по данным измерений поверхностного натяжения, несмотря на то, что эти вещества не являются индивидуальными химическими соединениями, широко применяется в практике и дает относительно небольшие расхождения по сравнению с другими известными методами.

На рис. 3 показано влияние постоянного и переменного электрического поля на величину адсорбции не диссоциирующего на ионы поверхностно-активного вещества алфенола при фильтрации его 0,05%-ного водного раствора. С увеличением объема раствора, проходящего через модель пористой среды, адсорбция молекул алфенола на поверхности зерен песка увеличивается и достигает предельных значений. В начале опыта в пористой среде создается зона адсорбции, которая постепенно растет по длине модели; а вслед за этим образуется насыщенный, неадсорбированный объем раствора, глубина которого непрерывно увеличивается.

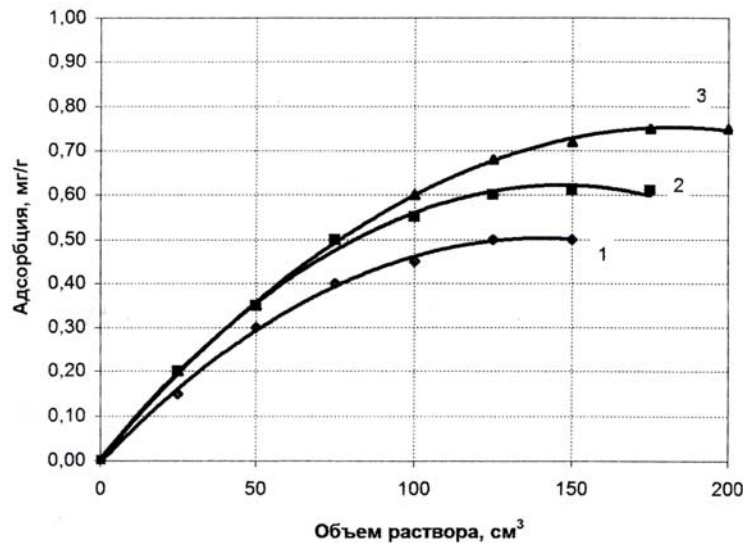


Рис. 3. Влияние постоянного (1) и переменного (3) электрического поля на величину предельной адсорбции алфенола (2) из раствора на кварцевом песке.

По мере фильтрации раствора фронт динамической адсорбции расширяется и ее предельное значение доходит до конца слоя адсорбента, т.е. фронт предельной адсорбции и фильтрации раствора выравнивается.

Как видно из приведенных кривых зависимостей, адсорбционная активность молекулы алфенола зависит от типа электрического тока. При наличии постоянного электрического поля величина предельной адсорбции молекул алфенола (16,4%) уменьшается. При воздействии же на модель пористой среды переменным током адсорбция (24,6%) увеличивается. При этом через адсорбент потребовалось профильтровать на 2,5 объема пор раствора больше, чем при отсутствии электрического поля.

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции в случае фильтрации через кварцевый песок раствора катионоактивного дмабаха. Сопоставление этих изотерм показывает, что максимальная предельная адсорбция наблюдается при воздействии на модель постоянным электрическим полем. При закачке 5, 10, 15 и 20 объемов пор раствора его адсорбция составила соответственно 0,6; 1,1; 1,4; 1,6 мг/г породы. Очевидно, в сравнении с переменным током при воздействии на модель постоянного электрического поля улучшается и ускоряется сближение положительных зарядов молекул дмабаха с поверхностью кварце-

вого песка. В связи с этим при фильтрации раствора через модель величина предельной адсорбции дмабаха по сравнению с опытами, проведенными в условиях переменного тока, возрастает на 10,3%. В отсутствие электрического поля его адсорбируемость наименьшая (1,1 мг/г).

При проведении экспериментов с использованием 0,05%-ного раствора анионоактивной сульфокислоты максимальная предельная адсорбция на кварцевом песке наблюдалась при воздействии на модель полем переменного тока с напряжением 50В (рис.5). Эта величина на 9,3% больше по сравнению с действием постоянного тока.

Сопоставление кривых зависимостей (рис.3-5) величины адсорбции от объема профильтрованных растворов ПАВ через модель показывает, что при отсутствии электрического поля более высокая адсорбция на кварцевом песке (1,35 мг/г) наблюдается в опытах с растворами анионоактивной сульфокислоты. В случае катионоактивного дмабаха и неионогенного алфенола величины адсорбции соответственно составляют 1,1 и 0,63 мг/г.

Результаты полученных экспериментальных данных показывают, что динамика адсорбции из раствора ПАВ на поверхности адсорбента при прочих равных условиях существенно зависит от типа электрического поля.

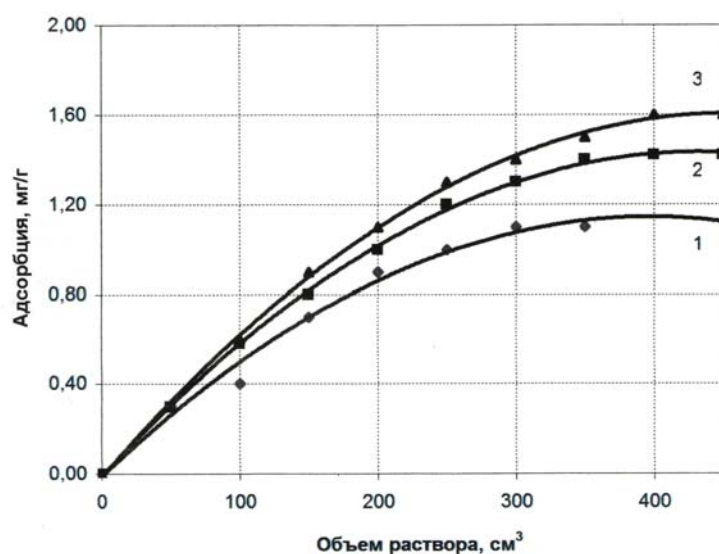


Рис. 4. Влияние переменного (2) и постоянного (3) электрического поля на величину предельной адсорбции дмабаха (1) из раствора на кварцевом песке.

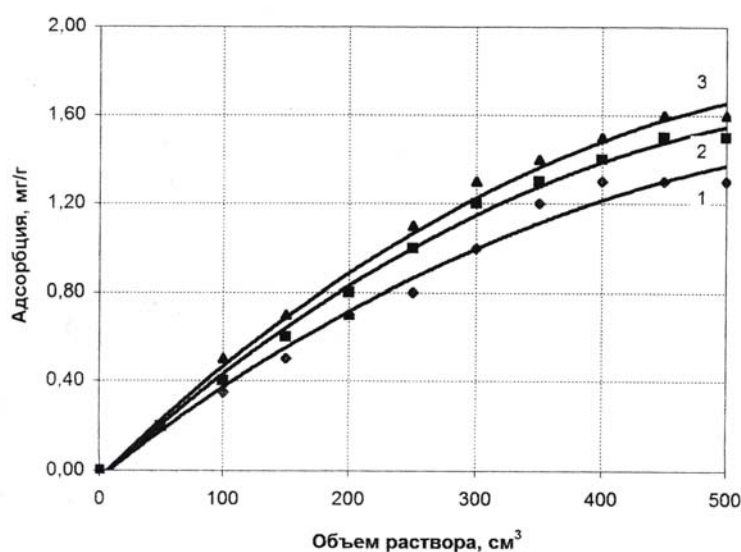


Рис. 5. Влияние переменного (3) и постоянного (2) электрического поля на величину предельной адсорбции сульфокислоты (1) из раствора на кварцевом песке.

Опыты по изучению влияния электрического поля на десорбцию ПАВ в динамических условиях проводились при перепаде давлений на модели 0,01 МПа.

Спустя сутки после достижения предельной адсорбции, через модель фильтровалась дистиллированная вода, при этом происходила десорбция ПАВ (см. таблицу). Анализ

данных таблицы показывает, что десорбируемость молекулы неиногенного алфенола в условиях постоянного и переменного тока увеличивается соответственно на 9,5 и 12,8%. При этом стабилизированная величина десорбции достигается при фильтрации через модель 35 объемов пор воды.

Влияние электрического поля на десорбцию ПАВ

Десорбирующий ПАВ	Десорбция в разных условиях	Величины десорбции (мг/г) в зависимости от объема профильтрованной ($V_{пор}$) воды							Величины десорбции из адсорбированных ПАВ, %
		5	10	15	20	25	30	35	
Алфенол	в отсут. тока	0,12	0,22	0,28	0,31	0,31	0,32	0,32	36,5
	при пост. токе	0,12	0,18	0,21	0,23	0,23	0,23	0,23	46,0
	при перем. токе	0,19	0,27	0,34	0,36	0,36	0,37	0,37	49,3
Дмабах	в отсут. тока	0,17	0,28	0,35	0,39	0,39	0,39	0,39	35,4
	при пост. токе	0,19	0,30	0,38	0,53	0,53	0,57	0,57	35,6
	при перем. токе	0,12	0,23	0,35	0,48	0,48	0,55	0,55	37,0
Сульфокислота	в отсут. тока	0,65	0,1	0,13	0,16	0,16	0,17	0,17	13,0
	при пост. токе	0,4	0,76	0,87	0,95	0,95	0,98	0,98	65,3
	при перем. токе	0,38	0,73	0,81	0,90	0,90	0,92	0,92	56,1

Как показали исследования, во всех случаях адсорбированные молекулы катионоактивного дмабаха практически десорбируются примерно на 36,0%. Не исключено, что в процессе фильтрации раствора дмабаха происходит смешанная адсорбция. При хемосорбции его молекулы образуют поверхностное химическое соединение с адсорбентом, и связь осуществляется ковалентными силами. В отличие от хемосорбции при физической адсорбции молекулы дмабаха сохраняют свою индивидуальность и удерживаются на поверхности адсорбента Ван-дер-Ваальсовыми силами; при фильтрации же водой они десорбируются.

Несколько иной характер носит десорбируемость молекул анионоактивной сульфокислоты. В отсутствие электрических полей ее молекулы с поверхности кварцевого песка при фильтрации 35 объемов пор дистиллированной воды десорбируются лишь на 13,0%. При наличии постоянного и переменного тока указанная величина десорбции увеличивается соответственно в 5 и 4,3 раза.

Как видно из данных таблицы, при наличии электрических полей скорость десорб-

ции высокая, но постепенно она уменьшается и наступает равновесие. Отметим, что длительность процесса десорбции связана с образованием на поверхности кварцевого песка полимолекулярного и даже мультимолекулярного слоя.

Выводы

Впервые экспериментально исследовано влияние поля постоянного и переменного электрического тока на динамическую адсорбцию и десорбцию различного класса водорастворимых поверхностно-активных веществ. При этом установлено, что:

- течение постоянного и переменного тока через растворы различного типа ПАВ практически не влияет на величину их межфазного натяжения на границе углеводородной жидкости;

- адсорбционная активность молекул неионогенного ПАВ при наличии постоянного электрического поля уменьшается, а при воздействии переменного – увеличивается;

- максимальная предельная динамическая адсорбция катионоактивного ПАВ на

поверхности адсорбента кварца наблюдается при воздействии постоянным электрическим полем, а ее наименьшая величина – в отсутствие электрического поля;

- в случае анионоактивного ПАВ поле переменного и постоянного тока способствует увеличению величины адсорбции;

- десорбируемость молекулы неионогенного и анионоактивного ПАВ в условиях постоянного и переменного тока увеличивается, а молекулы катионоактивного практически во всех случаях не претерпевают изменения.

ЛИТЕРАТУРА

АБАСОВ, М.Т., МУСАЕВ, Р.А. и др. 2006. Исследование влияния электрического поля на повышение эффективности извлечения нефти из сильноглинистых пластов., *Известия НАНА. Науки о Земле*, 2, 75-79.

БАТЫРБАЕВ, М.Д., БУЛАВИН, М.Д. и др. 2000. Результаты применения технологии электровоздействия на месторождениях “Казахойлэмба”. *Нефтяное хозяйство*, 10, 65-68.

МАРХАСИН, И.Л. 1977. Физико-химическая механика нефтяного пласта. Недра. Москва. 213.

МУСАЕВ, Р.А., ХАЛИЛОВ, Э.Г. и др. 1970. Влияние температуры на адсорбцию и десорбцию ПАВ и нефтеотдачу пластов. В: *Труды Всесоюзного совещания по использованию ПАВ и других химических реагентов в нефтедобывающей промышленности*. IV, Недра, Москва, 65-71.

ПОПОВ, Е.А., СЕЛЯКОВ, В.И. 1990. Изменение проводимости неоднородной среды при пропускании через нее электрического тока. *ДАН СССР*, 310, 1, 83-86.

РОСТОВСКИЙ, Н.С., СЕЛЯКОВ, В.И. 1989. Изменение дебита скважины при пропускании через нее электрического тока. *ФТПРПИ*, Москва, 5, 117-118.

ШИНОДА, К., НАКАГАВА, Т. и др. 1966. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Мир. Москва. 203.