

О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько, О. Л. Жигалова, О. В. Лукша, Т. А. Козинец

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА НЕФТЬ–ВОДА В ПРИСУТСТВИИ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Изучено влияние строения углеводородного радикала АПАВ на процессы, происходящие на межфазной границе нефть–раствор АПАВ, и структурообразование в их водных растворах. Выявлены критерии оценки эффективности действия АПАВ, заключающиеся в том, что их поведение на границе нефть–вода зависит от строения углеводородного радикала молекулы АПАВ и определяется линейностью, насыщенностью, а также при уменьшении длины радикала наличием ароматического кольца в его структуре. Полученные закономерности изменения межфазного взаимодействия на границе свободная нефть–вода в присутствии АПАВ коррелируют с результатами исследования их нефтеотмывающей способности с металлической поверхности и структурно-реологическими свойствами водных растворов.

Ключевые слова: анионные поверхностно-активные вещества, межфазное натяжение, нефтеотмывающая способность, структурообразование.

O. N. Opanasenko, N. P. Krutko, O. L. Zhigalova, O. V. Luksha, T. A. Kozinets

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

INTERPHASE INTERACTIONS ON THE OIL-WATER INTERFACE IN THE PRESENCE OF ANIONIC SURFACTANTS

The effect of anionic surfactant alkyl chain structure on the processes occurring at oil–surfactant solution interface and structure formation in water solution, has been studied. The criteria for evaluating anionic surfactants' efficiency have been formulated. It has established that their behavior at the oil–water interface is governed not only by the linearity and saturation of the alkyl group, but also by its length and presence of aromatic ring in its structure. The regularities found are in agreement with the data on the ability of anionic surfactant solutions to wash off oil from metal surface, structural and rheological properties of their water solutions. It has been shown that anionic surfactants effectively reduce the interfacial tension at the oil–water and stabilize the drops of oil thus improving the processes of recovery, preparation and transportation of heavy oil.

Keywords: anionic surfactants, interfacial tension, ability to wash off oil, structure formation.

Введение. Особенностью решения проблем нефтеотдачи коллекторов, подготовки и транспортирования высоковязкой нефти является комплексное воздействие на процессы, происходящие на поверхности на границах раздела нефть–вода [1, 2]. Известно, что наиболее широкое применение для этих целей нашли неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ), преимущественно оксиэтилированные изонилфенолы, что связано прежде всего с большим объемом их промышленного производства [3]. Однако многолетний опыт их использования не дал однозначно положительных результатов, что обусловлено слабой поверхностной активностью НПАВ на границе нефть–вода и низкой нефтеотмывающей способностью [4]. В связи с этим представляло интерес рассмотреть возможность применения ионогенных ПАВ, в частности анионных ПАВ (АПАВ), характеризующихся более высокой поверхностной активностью и адсорбционной способностью.

Цель данной работы – изучение влияния строения углеводородного радикала АПАВ на процессы, происходящие на межфазной границе нефть–раствор АПАВ, и структурообразование в их водных растворах.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использовали стеарат, олеат, линолеат натрия ($C_{17}H_{35}COONa$, $C_{17}H_{33}COONa$, $C_{17}H_{31}COONa$ соответственно), вторичный алкилсульфонат натрия ($R_1R_2SO_2ONa$; $R_1 + R_2 = 15–17$) с разветвленным радикалом, алкилбензолсульфонат натрия ($R-C_6H_4SO_2ONa$; $R = 12–14$); высоковязкая нефть Ашальчинского месторождения ПАО «Татнефть».

Межфазное натяжение на границе нефть – водный раствор ПАВ определяли с использованием прибора «Процессор-тензиометр К100 МК2» фирмы «Krüss» (Германия) В качестве инструмента измерения применяли стандартное платиновое кольцо.

Структурно-реологические характеристики водных растворов АПАВ определяли на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с использованием цилиндрического измерительного устройства. Измерения проводили при скоростях сдвига $1,5 \div 1312 \text{ с}^{-1}$ и температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Нефтеотмывающую способность (НС) растворов ПАВ оценивали в соответствии с методикой [5].

Результаты и их обсуждение. Изотермы межфазного натяжения на границе нефть–раствор ПАВ при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рис. 1. Коллоидно-химические свойства растворов АПАВ приведены в табл. 1.

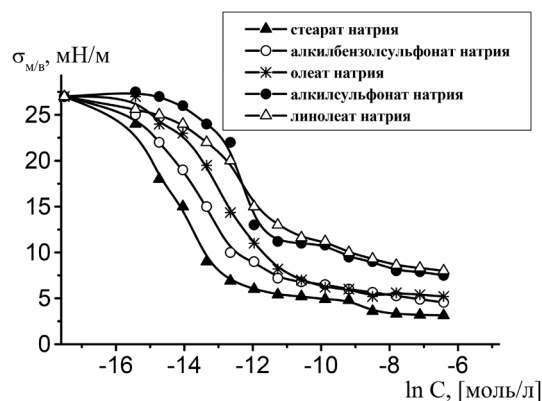


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границе нефть–раствор АПАВ при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 1. Isotherms of interfacial tension on the oil–anionic surfactant solution interface at $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 1. Коллоидно-химические характеристики растворов АПАВ

Table 1. Colloidal characteristics of anionic surfactant solutions

ПАВ	$\Gamma_m \times 10^6, \text{ моль/м}^2$	$C_{\text{ККМ}}, \text{ моль/л}$	$S_m \times 10^{20}, \text{ м}^2$	$\sigma_{\text{мин}}, \text{ мН/м}$
Стеарат натрия	5,5	$3,2 \times 10^{-6}$	30,2	3,4
Олеат натрия	4,5	$1,3 \times 10^{-5}$	36,9	5,2
Линолеат натрия	4,2	$2,5 \times 10^{-5}$	39,5	8,1
Алкилсульфонат натрия	3,3	$8,5 \times 10^{-5}$	50,3	7,8
Алкилбензолсульфонат натрия	5,0	$5,3 \times 10^{-5}$	33,2	3,8

Сравнительный анализ полученных данных показал (рис. 1, табл. 1), что для всех исследуемых систем нефть–раствор АПАВ с увеличением содержания ПАВ в растворе наблюдается значительное снижение межфазного натяжения с 27 до 3,4–8,1 мН/м, что связано с протеканием процесса адсорбции ПАВ на поверхностях раздела нефть–вода. Для АПАВ с одинаковой длиной углеводородного радикала и полярной группой $-\text{COONa}$ межфазное натяжение уменьшается в ряду $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COONa} > \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa} > \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, что определяется их критическими концентрациями мицеллообразования $C_{\text{ККМ}}$ и поверхностной активностью. Так, в указанном ряду $C_{\text{ККМ}}$ снижается и составляет $2,5 \times 10^{-5}$, $1,3 \times 10^{-5}$ и $3,2 \times 10^{-6}$ моль/л, а поверхностная активность, как следствие, возрастает. Следует отметить, что максимальное снижение межфазного натяжения достигается для системы нефть–вода в присутствии стеарата натрия и составляет 3,4 мН/м, что обусловлено линейным строением углеводородного радикала и наличием в нем насыщенных углеводородных связей. В то время как наличие двух двойных связей в молекуле линолеата натрия затрудняет процесс мицеллообразования, что приводит к снижению адсорбции в 1,3 раза и поверхностной активности на границе раздела нефть–вода и, как следствие, межфазное натяжение снижается только до 8,1 мН/м. Подобная картина наблюдается и для системы нефть–вода в присутствии алкилсульфоната натрия, низкую поверхностную активность которого можно объяснить стерическими затруднениями, вызванными разветвлением структуры и увеличением числа полярных групп в молекуле. Наличие ароматического кольца в неразветвленном углеводородном радикале алкилбензолсульфоната натрия способствует усилению адсорбции на границе нефть–вода, что приводит к снижению межфазного натяжения до 3,8 мН/м аналогично действию стеарата натрия (3,4 мН/м).

Обобщая полученные экспериментальные данные можно заключить, что величина межфазного натяжения на границе нефть–вода в присутствии АПАВ определяется линейностью, насы-

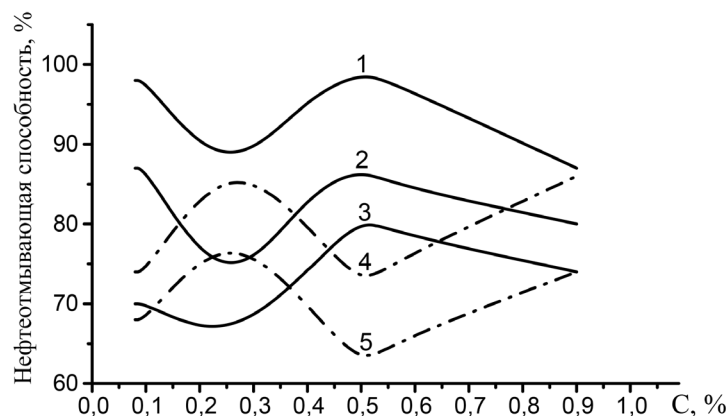


Рис. 2. Нефтеотмывающая способность водных растворов стеарата (1), олеата (2), линолеата (3), алкилбензолсульфоната (4), алкилсульфоната (5) натрия

Fig. 2. The ability to wash off oil for aqueous solutions of stearate (1), sodium oleate (2), sodium linoleate (3), alkylbenzene sulphonate (4), sodium (5) alkylsulfonate

ценностью углеводородного радикала, а также при уменьшении длины радикала наличием ароматического кольца в его структуре. Выявленные критерии позволяют оценить эффективность действия АПАВ на границе раздела свободных капель (либо объемов) нефти и воды, т. е. не связанных молекулярными силами с твердой поверхностью. В то же время нельзя исключить из рассмотрения межфазные взаимодействия на границе пленочная нефть–вода. В связи с этим представляло интерес провести исследование нефтеотмывающей способности водных растворов АПАВ с металлической поверхностью (рис. 2).

Анализ данных, представленных на рис. 2, показал, что для всех исследуемых АПАВ, независимо от строения углеводородного радикала и количества полярных групп, характер зависимости НС от концентрации имеет синусоидальный вид. Так, для натриевых солей жирных кислот максимумы нефтеотмывки наблюдаются при концентрациях 0,1 и 0,5%, что обусловлено формированием плотного гидрофобного адсорбционного слоя на границе раздела, способствующего повышению сродства фаз нефть–вода. При переходе от 0,1 к 0,25 и от 0,5 до 1% наблюдается противоположный эффект, проявляющийся в снижении НС на 5–17%, что, возможно, связано с частичной гидрофилизацией поверхности раздела в результате полимолекулярной адсорбции. Показано, что НС ПАВ на основе натриевых солей жирных кислот убывает в ряду $C_{17}H_{35}COONa > C_{17}H_{33}COONa \gg C_{17}H_{31}COONa$ с 98 до 70%. Это обусловлено увеличением количества двойных связей в углеводородном радикале и, как следствие, снижением адсорбции на межфазной границе Γ_m с $5,5 \cdot 10^{-6}$ до $4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (табл. 1).

Для исследуемых сульфонатов рост НС наблюдается в интервале концентраций 0,1 ÷ 0,25% и 0,5 ÷ 1%. Так, для алкилбензолсульфоната натрия максимумы НС составляют 85% при концентрации 0,25% и 86% – при 1% соответственно, в то время как для алкилсульфоната натрия – 76 и 74% при аналогичных концентрациях. Смещение первого максимума в сторону более высоких концентраций по сравнению с натриевыми солями жирных кислот связано с тем, что для формирования плотного адсорбционного слоя молекулами сульфонатов, имеющих более короткий углеводородный радикал, содержание их в растворе должно быть выше.

Высокую НС алкилбензолсульфоната натрия можно объяснить наличием в его молекуле ароматического кольца, ориентированного своей плоскостью параллельно границе раздела, что приводит к образованию более конденсированного адсорбционного слоя, в то время как разветвление углеводородного радикала алкилсульфоната натрия способствует его разрежению (табл. 1).

Оценено влияние химического строения АПАВ на структурно-реологические свойства их водных растворов. Для исследований выбраны мицеллярные растворы АПАВ. Значения структурно-реологических характеристик представлены в табл. 2.

Таблица 2. Структурно-реологические характеристики водных растворов АПАВ при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ Table 2. Structural and rheological characteristics of anionic surfactant water solutions at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

АПАВ	$\eta_0^*10^3$, Па·с	P_{k1} , Па	P_{k2} , Па	P_m , Па	P_m/P_{k1}
Стеарат натрия	980	27,4	33,5	43,2	1,57
Олеат натрия	783	23,5	–	28,3	1,20
Линолеат натрия	626	21,8	–	25,6	1,17
Алкилбензолсульфонат натрия	883	25,1	28,3	37,9	1,51
Алкилсульфонат натрия	490	19,7	–	21,6	1,09

На основании анализа данных, представленных в табл. 2, установлено, что вязкость практически неразрушенной структуры η_0^* исследуемых растворов ПАВ снижается в ряду $C_{17}H_{35}COONa > R-C_6H_4SO_2ONa > C_{17}H_{33}COONa > C_{17}H_{31}COONa > R_1R_2SO_2ONa$, что, вероятно, связано с уменьшением длины цилиндрических мицелл в растворах АПАВ вследствие ослабления гидрофобных взаимодействий [6]. Установлено, что при исследуемой концентрации вязкоупругие свойства проявляют только растворы стеарата и алкилбензолсульфоната натрия, что обусловлено наличием в них пространственных структур, образованных за счет переплетения цилиндрических мицелл между собой. Кроме того, растворы стеарата и алкилбензолсульфоната натрия имеют максимальные значения P_m , характеризующие прочность образованных структур при высоких напряжениях сдвига. Об увеличении прочности структурных связей в их растворах свидетельствует и повышение значения отношений пределов прочности P_m/P_{k1} в 1,3–1,5 раза по сравнению с растворами алкилсульфоната, олеата и линолеата натрия. Способность стеарата и алкилбензолсульфоната натрия повышать прочностные свойства водных растворов и придавать им вязкоупругие свойства позволит создать прочные адсорбционно-сольватные слои на поверхности нефтяных капель, что обеспечит их устойчивость по отношению к коалесценции и невозможность обращения фаз и облегчит процесс вытеснения нефти.

Заключение. В результате проведенных исследований выявлены критерии оценки эффективности действия АПАВ, заключающиеся в том, что их поведение на границе нефть–вода зависит от строения углеводородного радикала молекулы АПАВ и определяется линейностью, насыщенностью, а также при уменьшении длины радикала наличием ароматического кольца в его структуре. Полученные закономерности изменения межфазного взаимодействия на границе свободная нефть–вода в присутствии АПАВ коррелируют с результатами исследования их нефтеотмывающей способности с металлической поверхности и структурно-реологическими свойствами водных растворов.

Список использованных источников

1. Солодовников, А. О. Исследование межфазного натяжения на границе нефть–кислотный раствор в присутствии поверхностно-активных веществ / А. О. Солодовников, К. В. Киселев, О. В. Андреев // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. – 2013. – № 5. – С. 148–155.
2. Теоретические основы разработки композиционных поверхностно-активных веществ для обработки призабойных зон / В. В. Меркулов [и др.] // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 10. – С. 62–70.
3. Башкирцева, Н. Ю. Коллоидно-химические свойства промышленных ПАВ для подготовки нефти / Н. Ю. Башкирцева, Л. А. Гараев, О. Ю. Сладовская // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2003. – № 3. – С. 252–261.
4. Применение ПАВ и композиций на их основе для увеличения нефтеотдачи пластов. Механизм вытеснения нефти из пористой среды с применением ПАВ [электронный ресурс] // Добыча нефти и газа. – Режим доступа: <http://oilloom.ru>. – Дата доступа: 6.12.2016.
5. ТУ 2381-001-00205357-99. Техническое моющее средство «О-БИС». Технические условия. – М., 1999. – 9 с.
6. Khatory, A. Linear and nonlinear viscoelasticity of semidilute solutions of wormlike micelles at high salt content / A. Khatory // *Langmuir*. – 1993. – Vol. 9. – P.145.

References

1. Solodovnikov A. O., Kiselev K. V., Andreev O. V., “The study of interfacial tension at the oil-acid solution interface in the presence of surfactants”, *Vestnik Tiimenskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Tumen’ State University], 2013, no. 5, pp. 148–155.
2. Merkulov V. V., Mantler C. N., Merkulova E. V., Makaev T. S., Germashev V. G., “Theoretical background for developing composite surfactants for treatment of bottom-hole zones”, *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental’nykh issledovaniy* [International journal of applied and fundamental research], 2015, no. 10, pp. 62–70.

3. Bashkirtseva N. Iu., Garaev L. A., Sladovskaia O. Iu., “Colloidal-chemical properties of commercial surfactants for oil treatment”, *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan’ Institute of Technology], 2003, no. 3, pp. 252–261.

4. “The use of surfactants and compositions based on them, to increase oil recovery. The mechanism of oil displacement from a porous medium with the use of surfactants”, available at: <http://oilloot.ru>, (accessed 6 December 2016).

5. TU 2381-001-00205357-99 *Tekhnicheskoe moiushchee sredstvo «O-BIS»* [Technical Specifications 2381-001-00205357-99 Technical detergent “O-BIS”], Standartinform, Moscow, RU, 1999.

6. Khatory A., “Linear and nonlinear viscoelasticity of semidilute solutions of wormlike micelles at high salt content”, *Langmuir*, 1993, vol. 9, p. 145.

Информация об авторах

Опанасенко Ольга Николаевна – канд. хим. наук., доцент, зав. лаб., Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ionch@igic.bas-net.by.

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, проф., зав. отделом, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ionch@igic.bas-net.by.

Жигалова Оксана Леонидовна – канд. хим. наук, ст. науч., сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zhigalova.o@mail.ru.

Лукша Ольга Валерьевна – канд. хим. наук, ст. науч., сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga.l-75@mail.ru.

Козинец Татьяна Анатольевна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tta-85@mail.ru.

Для цитирования

Межфазные взаимодействия на границе раздела нефть–вода в присутствии анионных поверхностно-активных веществ. О. Н. Опанасенко [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 2. – С. 34–38.

Information about the authors

Opanasenko Olga Nikolaevna – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1 Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ionch@igic.bas-net.by.

Krutko Nikolay Pavlovich – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1 Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ionch@igic.bas-net.by.

Zhigalova Oksana Leonidovna – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1 Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhigalova.o@mail.ru.

Luksha Olga Valerevna – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1 Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga.l-75@mail.ru.

Kozinets Tatyana Anatolevna – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1 Surganova Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tta-85@mail.ru.

For citation

Opanasenko O. N., Krutko N. P., Zhigalova O. L., Luksha O. V., Kozinets T. A. Interphase interactions on the oil-water interface in the presence of anionic surfactants. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series], 2017, no. 2, pp. 34–38. (In Russian).